

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Sobre extracción de ácidos con aminas terciarias de cadena
larga**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Manuel Aguilar Sanjuán

Madrid, 2015



T1
544
AGU

UNIVERSIDAD DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS

CATEDRA DE QUIMICA-FISICA

BIBLIOTECA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



Sobre extraccion de ácidos con aminas
terciarias de cadena larga

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro ...2.3.35.2.....

tesis doctoral presentada por manuel aguilar.

b26452095
i38195926

INDICE

pagina

Agradecimientos.....	1
Lista de simbolos	2
Introduccion	3
Objetivo de Trabajo	6
Resumen	7
Experimental	12
Determinacion de \bar{p} y \bar{q}	32
Metodo alternativo de cálculo	40
Proyeccion de Mapas Normalizados	43
Calculos con computadora.LETAGROP	55
Distribucion de complejos.HALTAFALL	69
Comentarios	76
Conclusiones	78
Tablas de valores (V,E)	79
Tablas de valores (Z,-log h)	96
Tablas de valores ($Z \cdot h^{-1}(1-Z)^{-1}$) -h.(1-Z)	115
Tablas de valores (log (H-h) - log h	118
II parte	126

Esta Tesis ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Quimica Inorganica del Royal Institute of Technology en Estocolmo (Suecia).

El autor quiere agradecer al fállecido Profesor Lars Gunnar Sillen, todas las facilidades que le proporcipnó para la realización de éste trabajo.

Agradece tambien el autor la valiosa ayuda prestada por el Prof. Dr. Antonio Roig Muntaner.

- A = concentracion total de A (acido)
- a = concentracion de A libre
- B = concentracion total de B (amina)
- $B_q A_p$ = complejo que contiene q unidades de B y p de A
- b = concentracion libre de B
- E = potencial del electrodo de vidrio
- E_o = potencial normal del electrodo de vidrio
- E_j = potencial de union de liquidos
- F = $96487 \text{ mol}^{-1} \text{ electron}^{-1}$
- H = concentracion analitica de ion hidrogeno
- H_o = concentracion total de ion hidrogeno en los medios ionicos
- h = concentracion de ion hidrogeno libre
- j = constante que multiplicada por h nos da el valor del potencialde union
- p = numero de unidades A en el complejo $B_q A_p$
- \bar{p} = numero medio de unidades A en el complejo $B_q A_p$
- q = numero de unidades B en el complejo $B_q A_p$
- \bar{q} = numero medio de unidades B en el complejo $B_q A_p$
- u = $\beta_1 \cdot h$
- $U = \sum (Z_{\text{experimental}} - Z_{\text{calculada}})^2$
- v = $\beta_2 \cdot \beta_1^{-2} \cdot b$
- Y = $(u + 2 u^2 \cdot v) u^2 \cdot v$ ó $(u + 2 u^2 \cdot v)$
- Z = numero medio de A unido a B por unidad de B = $\frac{H - h}{B}$
- β_{pq} = constantes de equilibrio para la formacion de $B_q A_p$ a partir de B y A.
- $G(Z)$ = error normal medio en Z

INTRODUCCION

4

Las sales de aminas de cadena larga (Primarias. secundarias o terciarias), constituyen una serie de compuestos de gran interés por sus propiedades extractantes, por su gran aplicación en procesos hidrometalúrgicos, así como en otros procesos industriales.

La primera referencia sobre el uso de una amina de elevado peso molecular en la extracción de un metal, (1) data de 1925, pasando casi treinta años hasta que estos compuestos hayan sido de una investigación intensiva.

La gran importancia de los sulfatos de aminas de elevado peso molecular en los procesos técnicos de purificación de uranio fue descubierta y estudiada por los investigadores de OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY (1). Posteriormente llamó mucho la atención la gran afinidad de los nitratos de trialquilamonio por el plutonio (IV).

Después de la conferencia de Ginebra de 1958 (2) se despertó un gran interés por el estudio de la purificación y recuperación cuantitativa del Plutonio utilizando aminas terciarias y desde entonces han aparecido una gran cantidad de publicaciones científicas sobre los distintos aspectos de utilización de estos compuestos; así como estudios de sus propiedades físicas y químicas.

La aplicación analítica de la extracción con aminas ha recibido atención en ORNL, Coleman y Moore (3) han compilado algunos aspectos de la importancia analítica de la extracción con aminas. H. freiser (4) ha recogido distintos aspectos de la utilización de aminas en la extracción de metales, así como su utilización en la separación analítica de los mismos.

Algunos aspectos teóricos de éstos procesos han sido revisados por Y. U. Frulov (5).

Aun cuando Goldsmidt y colaboradores en el 1.955 reportaron el posible uso de los compuestos de amonio cuaternario de cadena larga en la separación de plutonio y uranio poca atención se dedicó al estudio de esos compuestos, si se compara con la cantidad de estudios sobre las aminas en forma -

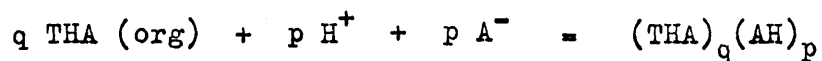
básica, sin embargo en 1963 aparecen ya trabajos sobre la extracción de Uranio (VI) y Uranio (IV), Torio (IV), Neptunio (IV) y Plutonio (IV) en medio - nitrido (6) y (7) y Protactino en soluciones de ácido clorhídrico.

El estudio de estos sistemas extractantes tiene de por sí un gran interés físico-químico, pues nos proporcionan una oportunidad extraordinaria - de estudios de agregación molecular a través de una interacción de dipolos. Se empieza el estudio con una base monómera que se protona, produciendo un par iónico, que a su vez se asocia formando dímeros, trímeros, o agregados altamente polimerizados, según las propiedades físicas del disolvente utilizado.

El estudio de estos sistemas está en una fase puramente experimen--tal y descriptiva, necesitándose una gran cantidad de datos para poder pre--decir de una manera teórica todos o algunos aspectos de su utilidad como --sistemas extractantes. No obstante pensamos que en un futuro se podrán estu--diar y dilucidar los mecanismos de extracción de estos sistemas así como to--do los detalles de su termodinámica en solución.

Nosotros actualmente llevamos a cabo una serie de estudios sobre la - extracción de ácidos inorgánicos, principalmente clorhídrico, nítrico y per--clórico, utilizando como sistema extractante aminas terciarias de cadena larga. Pensamos no obstante que sería interesante iniciar un estudio sistemáti--co de la extracción de ácidos orgánicos con vista a la futura utilización de aminas en la extracción de lantánidos.

La extracción de un ácido inorgánico desde una fase acuosa a una fase orgánica conteniendo una amina terciaria de cadena larga-tri-n-hexilamina- disuelta en benceno,procede según la reacción:



donde A^- es el anión del ácido.

El objeto de la primera parte de este trabajo es determinar los distintos valores de p y q , así como las constantes de estabilidad (equilibrio) de la reacción dada, β_{pq} , que viene definida de la siguiente forma:

$$\beta_{pq} = \frac{[(\text{THA})_q (\text{AH})_p]}{[\text{THA}]_e^q [\text{A}]_e^p [\text{H}^+]_e^p}$$

El subíndice e significa concentración de las componentes una vez alcanzado el equilibrio.

Como hemos usado siempre una concentración de anión 1 M, el término $[\text{A}]^p$ puede suprimirse con lo cual se simplifica la expresión anterior.

Una vez calculadas las constantes de equilibrio, y calculados los valores p y q , es de interés fundamental al estudiar sistemas en equilibrio, tratar de dar una idea sobre la distribución de las distintas especies formadas en solución.

RESUMEN

PARTE I.

En la primera parte de éste trabajo se estudia la extracción de dos ácidos inorgánicos, nítrico y clorhídrico, con una amina terciaria de cadena larga, la tri-n-hexilamina, disuelta en benceno.

Para ello se preparan soluciones de la amina en benceno en un rango de concentraciones de 1 a 200 mM. Estas soluciones orgánicas se ponen en contacto con soluciones acuosas de Nitrato de sodio 1M. (extracción de ácido nítrico) y cloruro de litio 1M. (extracción de ácido clorhídrico), manteniéndose una agitación vigorosa y constante. Utilizando un esquema del tipo:

Electrodo de vidrio / solución en estudio / electrodo de referencia

se mide el potencial de un electrodo de vidrio inmerso en la fase acuosa. Cuando éste potencial es constante, se añade desde una bureta un volumen conocido de ácido (nítrico o clorhídrico) de concentración previamente determinada, se vuelve a leer el potencial del electrodo y cuando éste es constante, se hace otra adición. De esta forma podemos obtener un conjunto de pares de valores, potencial electrodo de vidrio-volumen de ácido añadido, que se transformaron de la siguiente manera.

Utilizando la ecuación de Nernst, a partir de los potenciales leídos obtuvimos $-\log h$, para cada punto.

Definiendo el número de formación z , como el número de moles de ácido unido a la amina dividido por el número de moles totales de amina, calculamos z del siguiente modo:

$$z = \frac{\text{numero de moles de ácido en fase org}}{\text{numero de moles de amina}} = \frac{n_H - V_{\text{tot}} \cdot h}{B \cdot V_{\text{org}}}$$

siendo:

n_H = numero de moles de acido añadidos = Volumen añadido X conc del acido

h = concentracion de ión hidrogeno libre en fase acuosa

B = concentracion de la solucion original de la amina

V_{org} = Volumen de la fase organica

V_{tot} = Volumen de la fase acuosa

Los pares de valores ($z, -\log h$) calculados son los datos de entrada del programa Mesak, que calcula la composicion media de los complejos existentes en solucion sin otra hipotesis que el cumplimiento de la ley de accion demasas.

En nuestro caso MESAK nos proporciona la informacion de que los numeros de formacion medios (\bar{p}, \bar{q}) oscilan entre los valores (1,1) y (2,2) para el sistema THA-HCl y (1,1) a (14,14) en el caso de THA-HNO₃.

Esto nos indica que en ambos casos los complejos mas probables tienen la composicion: BA y B₂A₂, siendo B, la amina y A el acido. Esto no excluye que existan en solucion otros complejos.

Con la hipotesis que los complejos mas importantes son el monomero y el dimer, procedimos a determinar los valores de β_{pq} para las reacciones de formacion de dichas especies, definiendo β_{pq} del siguiente modo:

$$\beta_{pq} = \frac{[B_q A_p]}{b^q \cdot a^p}$$

Como métodos de calculo se ha usado:

a) Calculos gráfico

b) Computacion digital

Calculos graficos.

a) Metodo alternativo: Partiendo de la ley de accion de masas y suponiendo que las especies que existen en solucion son (1,1) y (2,2), hemos obtenido la formula:

$$\frac{z}{h(1-z)} = \beta_1 + \beta_2 B \cdot h(1-z)$$

Representando $\frac{z}{h(1-z)}$ frente a $h(1-z)$, obtuvimos una serie de rectas (una para cada valor de B) con una ordenada en el origen comun e igual a $\beta_1 + \beta_2$ se obtuvo una vez conocida la pendiente de cualquiera de dichas rectas.

b) Proyeccion de mapas normalizados. Al aplicar este método hemos hecho las mismas hipotesis que anteriormente. Los datos experimentales se han representado en forma de $\log (H-h) + 2 \log h$ frente a $-\log h$, obteniendose una serie de curvas que tirnen una forma determinada para $z = \text{constante}$. Estas se compararon con una serie de curvas teoricas $\log Y - \log u$, donde:

$$Y = (u + 2 \cdot u^2 v) v \cdot u^2$$

$$u = \beta_1 h^{-2}$$

$$v = \beta_2 \beta_1^{-b}$$

Estas curvas se obtuvieron a partir de la expresion de la ley de accion de masas, suponiendo que solo las especies (1,1) y (2,2) existen en solucion. Las curvas teoricas y experimentales se superpusieron y se trasladaron hasta encontrar la posicion de maximo ajuste. En esta

$$\log \beta_2 = \log Y - \log (H-h) + 2 \log h$$

es decir $\log \beta_2$ es la diferencia entre las ordenadas de las curvas teoricas ($\log Y$) y experimentales ($\log (H-h) + 2 \log h$) en un punto cualquiera de la posicion de maxima coincidencia

$$\log \beta_1 = \log u - \log h$$

luego $\log \beta_1$ es igual a la diferencia de abscisas teorica ($\log u$) y experimental ($\log h$) en la posicion de maxima coincidencia.

Calculos con computadora. Hemos utilizado el programa LETAGROP. Este trabaja sobre la idea de que el mejor ajuste de los datos experimentales se logra para aquellos valores de $\log \beta_{pq}$ que hagan minima la funcion U.

U = suma de cuadrados de las diferencias entre los valores $Z_{\text{experimental}}$ y $Z_{\text{calculada}}$.

$$U = \sum (Z_{\text{exp.}} - Z_{\text{cal.}})^2$$

Calcula tambien la maquina la desviacion en z para el mejor valor de las constantes y el error normal medio en z, representado por $\hat{\sigma}(z)$, a partir de la relacion:

$$U_0 = \hat{\sigma}(z)^2 \cdot (n - N)$$

siendo:

U_0 = valor del mejor minimo

n = numero de puntos experimentales

N = numero de constantes β_{pq}

Practicamente, se introduce como datos al hacer los calculos los valores experimentales Z, $-\log h$ y se supone que existen en solucion determinadas especies.

Sabiendo esto, el programa calcula las constantes de estabilidad β_{pq} y el minimo U_0 . Por este valor asi como por $\hat{\sigma}(z)$, podemos medir la bondad del ajuste.

Distribucion de complejos. Finalmente se ha estudiado la distribucion de los diferentes complejos usando un programa HALTAFALL. Este nos proporciona el valor α_{pq} para distintos valores de $-\log h$.

α'_{pq} es la fraccion de amina en forma de un complejo determinado. Es decir se han trazado curvas que nos indican que tanto por ciento de un determinado complejo existe en solucion para un valor dado de $-\log h$ y una concentracion determinada de la amina.

En nuestros calculos para una concentracion de tri-n-hexilamina en benceno de 8 mMoles/litro, la distribucion de los diferentes complejos en solucion es la siguiente:

<u>Especie</u>	<u>Porcentaje</u>	<u>$-\log h$</u>
THAHCl	61.29	2.5
(THAHCl) ₂	35.47	
(THAHCl) ₅	0.19	

Parte experimental

Metodos Generales

Medios Iónicos? Como medios iónicos se usaron soluciones acuosas de cloruro de Litio 1 M. y nitrato de sodio 1M.

Estas soluciones se prepararon a partir de productos Merck p.a. previamente recristalizados un par de veces. Las soluciones 1 M fueron analizadas.

Disolvente Orgánico . Benceno Merck fue usado. La pureza del disolvente fue determinada por cromatografía de gases y resultó ser de 99.9%.

Aminas .- Las aminas usadas se trataron con ácido clorhídrico diluido para obtener los clorhidratos. Estos se disolvieron en éter y se recristalizaron a baja temperatura utilizando un baño de dióxido de carbono sólido-acetona. Después de varias cristalizaciones se obtuvieron productos blancos, que valorados con hidróxido amoníaco nos dieron las aminas puras.

Estas fueron analizadas por cromatografía de gases, detectándose una pureza del 99.7%.

Las soluciones de amina en benceno se prepararon por pesada de la amina y dilución a un volumen determinado en un matraz aforado. Las siguientes soluciones fueron preparadas:

<u>% amina en volumen</u>	<u>concentración en moles/litro</u>
0.25	0.008
0.50	0.0144
1.25	0.0372
2.50	0.0735
5.00	0.1439
7.50	0.2081

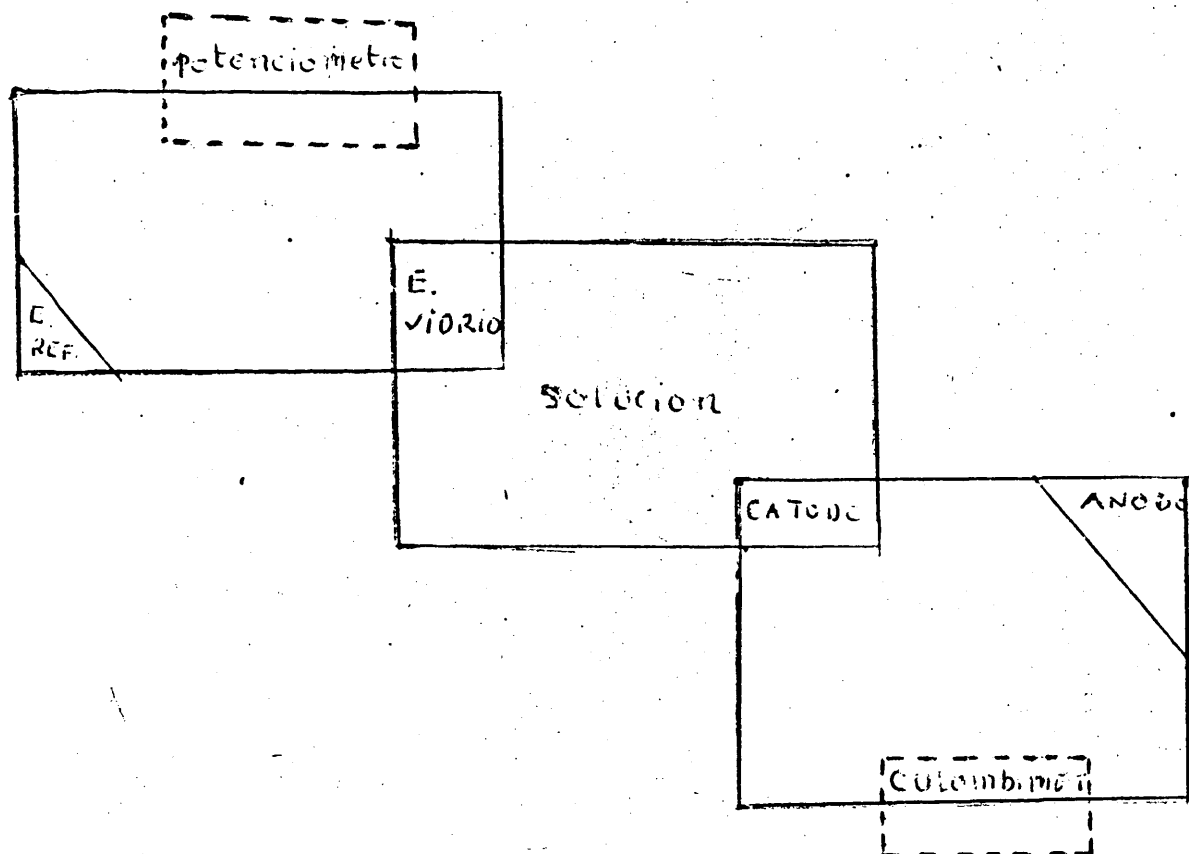
Preparación de Ácidos. Fueron preparados los ácidos siguientes:

- a) 100 mM en ClH y 900 mM en ClLi
- b) 10 mM en ClH y 990 mM en ClLi
- a) 100 mM en NO_3H y 900 mM en NO_3Na
- d) 10 mM en NO_3H y 900 mM en NO_3Na

Estos ácidos se estandarizaron siguiendo los siguientes métodos.

- a) Por valoración con $\text{OHg} + \text{IK}$
- b) Utilizando una técnica combinada de potenciometría y coulombimetría (9)

En la figura 3 se esquematiza el montaje utilizado



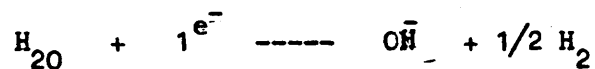
El vaso de medida contiene un electrodo de vidrio, un cátodo de platino (malla) y un agitador mecánico. Se colocan 25 ml. de medio iónico y 10 cc del Ácido que se quiere estandarizar.

Se inicia el experimento midiendo el potencial del electrodo vidrio, -
Cuando éste es estable se pasa una cantidad de corriente (una intensidad de co-

rriente i durante t segundo).

Como nuestros medios ionicos son cloruro de litio y Nitrato de sodio, hemos considerado dos casos.

1) Para standarizar ClH en cloruro de litio hemos utilizado el electrodo de platino como cátodo en cuyo caso se produce la siguiente reacción.



El OH^- producido neutraliza el acido que hay en la solución y por consiguiente el valor del potencial del electrodo de vidrio cambia. Continuando de esta forma obtuvimos una tabla de valores de potenciales de electrodo frente a n° de faraday pasados.

TABLA III ESTANDARIZACION DEL ACIDO CLORHIDRICO 0.1 M.

Env	E/59 15	E/59.15 10	tseg	i=1 mA	Microf = $\frac{i + t}{F}$
268.87	4.5455	3.51×10^4	0		0
264.37	4.4691	2.94 "	120		1.243×10^3
260.88	4.4104	2.58 "	240		2.487 "
257.05	4.3457	2.22 "	360		3.731 "
252.61	4.2706	187 "	480		4.9747 "
246.79	4.1724	1.48 "	600		6.218 "
239.60	4.0507	1.12 "	720		7.462 "
231.04	3:0960	0.12 "	840		8.705 "

Los datos obtenidos se trataron de la siguiente forma: (9)

Sea $E = E_o + E_j + 59.15 \log h$ el potencial del electrodo de vidrio a 25°C

La concentración de ion hidrogeno medida h viene dada por la siguiente expresión:

$$h = \frac{V_o H_o - V_H}{V_o + V} = \frac{V_o H_o - v}{V_T}$$

Siendo:

V_o = Volumen inicial del acido

H_o = Concentración inicial del acido.

V_H = Numero de e miliequivalentes de base añadida = numero de faradays suministrados con el culombimetro = v

V_T = Volumen total de la solución.

$$E = E_o + E_j + 59.15 \lg h = E_o + E_j + 59.15 \lg \frac{V_o H_o - v}{V_T}$$

$$\frac{E - E_o - E_j}{59.15} = \lg \frac{V_o H_o - v}{V_T}$$

$$10 \log \frac{E - E_o - E_j}{59.15} = \frac{V_o H_o - v}{V_T}$$

$$10 \frac{E - E_o - E_j}{59.15} = K (V_o H_o - v) \quad \text{llamando} \quad 10 \frac{E - E_o - E_j}{59.15} = \psi$$

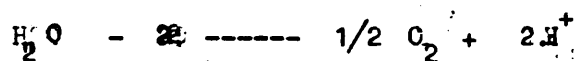
$$\psi = K (V_o H_o - v)$$

$$\text{Cuando } \psi = 0, \quad V_o H_o = v$$

Es decir, que cuando $\psi = 0$ hemos alcanzado el punto final de la valoración. Si ψ representamos graficamente ψ FRENTE A V OBTENDREMOS UNA RECTA cuya intersección con el eje v nos dará el punto de equivalencia. Fg. g 4

2) En el caso de la standarizacion del acido nitrico en nitrato sodico 1M. con objeto de evitar la reduccion de nitratos se procedió como sigue:

Se colocaron en el vaso de medida 50 ml. de nitrato de sodio y utilizando un culombrimetro se electrolizó la solución. Usando como ánodo una malla de platino se generaron protones según la siguiente reacción.



En la tabla IV se pueden ver los datos obtenidos.

TABLA IV

Valoración de 50 ml. de		Na NO ₃ 1M		i = 1mA	
Env	t _{min}	E/59.15	E/59.15 10	Nº faradays = ixt/F	
-245.06	5	-4.142 5	7.203-10 ⁵	3.10.10 ³	
-227.26	10	-3.8416	1.44 10 ⁻⁴	6.20	"
-216.74	15	-3.6638	2.169 "	9.30	"
-209.38	20	-3.5394	2.888 "	12.43	"
-203.68	25	-3.4430	3.606 "	15.54	"
-198.98	30	-3.3636	4.330 "	18.65	"
-					
-195.01	35	-3.2965	5.053 "	21.76	"
-					
-191.48	40	-3.2368	5.797 "	24.87	"
-188.56	45	-3.1874	6.496 "	27.98	"
-185.90	50	-3.1425	7.203 "	31.09	"

Estos datos fueron tratados de la siguiente manera.

$$\text{Sea } E = E_0 + E_j + 59.15 \lg h$$

$$E^0 + E_j = E'$$

$$\frac{E - E'}{59.15} = \lg h$$

$$10^{(E - E')/59.15} = \frac{VH_0 - v}{V}, \quad v = n^2 \text{ de faradays pasados.}$$

Haciendo operaciones

$$b = 10^{E/59.15} = K (VH_0 + v), \text{ siendo } K = \text{const.}$$

$$\text{Cuando } 10^{E/59.15} = 0, \quad v = H_0 V$$

Es decir que representando graficamente $10^{E/59.15}$ frente a v obtendremos una recta; al extrapolar esta para $b = 0$ podemos obtener el valor de H_0 .

En nuestro caso Fi. 6.5, $-H_0 = 0$

Fi. 6

La acidez residual calculada se tuvo en cuenta al obtener molaridad - exacta de los ácidos usados.

En la tabla V se pueden ver las concentraciones exactas de estos

Sistema	Acido	Molaridad 1	Molaridad 2	Medio ionico
THA - ClH	ClH	0.1074	0.0107	Cloruro Litio
THA - NO ₃	NO ₃ H	0.1008	0.0100	Nitrato de sodio

Material utilizado:- Para medir potenciales de electrodo de vidrio se empleó un conjunto de electrodo de vidrio Beckman Azul y un voltímetro digital Dynamco. Este conjunto se conectó al vaso de medida, que inmerso en un baño de aceite de parafina a 25 ± 0.05 °C, contenía los siguientes elementos.

- a) Electrodo de Medida
- b) Agitador mecánico
- c) Gancho de conexión del puente Wilhem.

En la figura VI (6) se pueden ver los detalles del tipo de montaje utilizado. En la parte izquierda, B es el electrodo de referencia (plata-cloruro de plata). Este electrodo está inmerso en solución de cloruro de litio 1 M (medio iónico) a la que se le añadieron iones plata. El recipiente C contiene esta misma solución.

D es una llave en forma de T que sirve para conectar al electrodo de referencia con la solución que se está midiendo. Durante la valoración la llave D pone en comunicación las dos partes del puente, siempre que la llave E_3 permanezca abierta.

La agitación debe ser vigorosa por lo que se utiliza un agitador mecánico L.

El electrodo de medida está sumergido en la fase acuosa I.

Técnica de medida.- Para el estudio de la extracción de ácido, se usó una pila que esquemáticamente puede escribirse de la siguiente forma:



El potencial de esta pila 250° C viene dado por

$$E = E_o + E_j + 59.15 \lg h$$

E_o = constante

E_j = $j h$ = potencial unión de líquidos

h = concentración H^+

Titulación en dos fase.- En el vaso de medida se colocan 50 cc de cloruro de litio 1 M. y 15 cc de amina disuelta en benceno, observandose inmediatamente la formación de dos fases, la organica que contiene amina y la acuosa que contiene solamente medio ionico. Con una bureta previamente calibrada se va añadiendo ácido clorhídrico, y se mide el potencial del electrodo de vidrio (inmerso en la fase acuosa) cuando éste es constante. El tiempo aproximadamente para alcanzar el equilibrio es de unos 30 a 40 minutos por cada adición. Así podemos obtener una tabla de valores de potenciales frente a volumen añadido a partir de la cual se puede obtener una información del sistema de estudio.

Constantes del electrodo.- Antes y después de cada valoración se determinaron los valores de E_o y j para el electrodo de vidrio y se aceptaron aquellas valoraciones en las que la variación del potencial normal del electrodo era despreciable.

Para determinar E y j se pusieron en el vaso de medida 25 ml de cloruro de litio 1 M. y se añadieron desde la bureta cantidades de ácido clorhídrico de concentración conocida. Después de cada adición se determina el potencial del electrodo de vidrio. De esta forma se pueden obtener los datos que vemos en la tabla VI.

TABLA VI.- Determinacion de E y J.

V = 25 ml; $h_i = m$ Moles H^+ en $CaLi = 1.057, 10^{-3}$ $H_o = ClH$ 0.1074 M

$V_o = V_{H}$ ml	E_mV	V_T	$h = \frac{V_o H_o + h_i}{V_T}$	$59.15 \lg h$	$E = 59.15 \lg h$
2	355.77	27	7.994×10^{-3}	124.067	479.83
4	371.29	29	14.850 "	108.226	479.43
6	379.61	31	20.820 "	99.484	479.09
8	385.09	33	26.068 "	93.752	478.84
10	389.01	35	30.715 "	89.488	478.50

Teniendo en cuenta que el electrodo sigue la ecuación de Nernst, podemos decir que:

$$E - 59.15 \lg h = E_o + j h$$

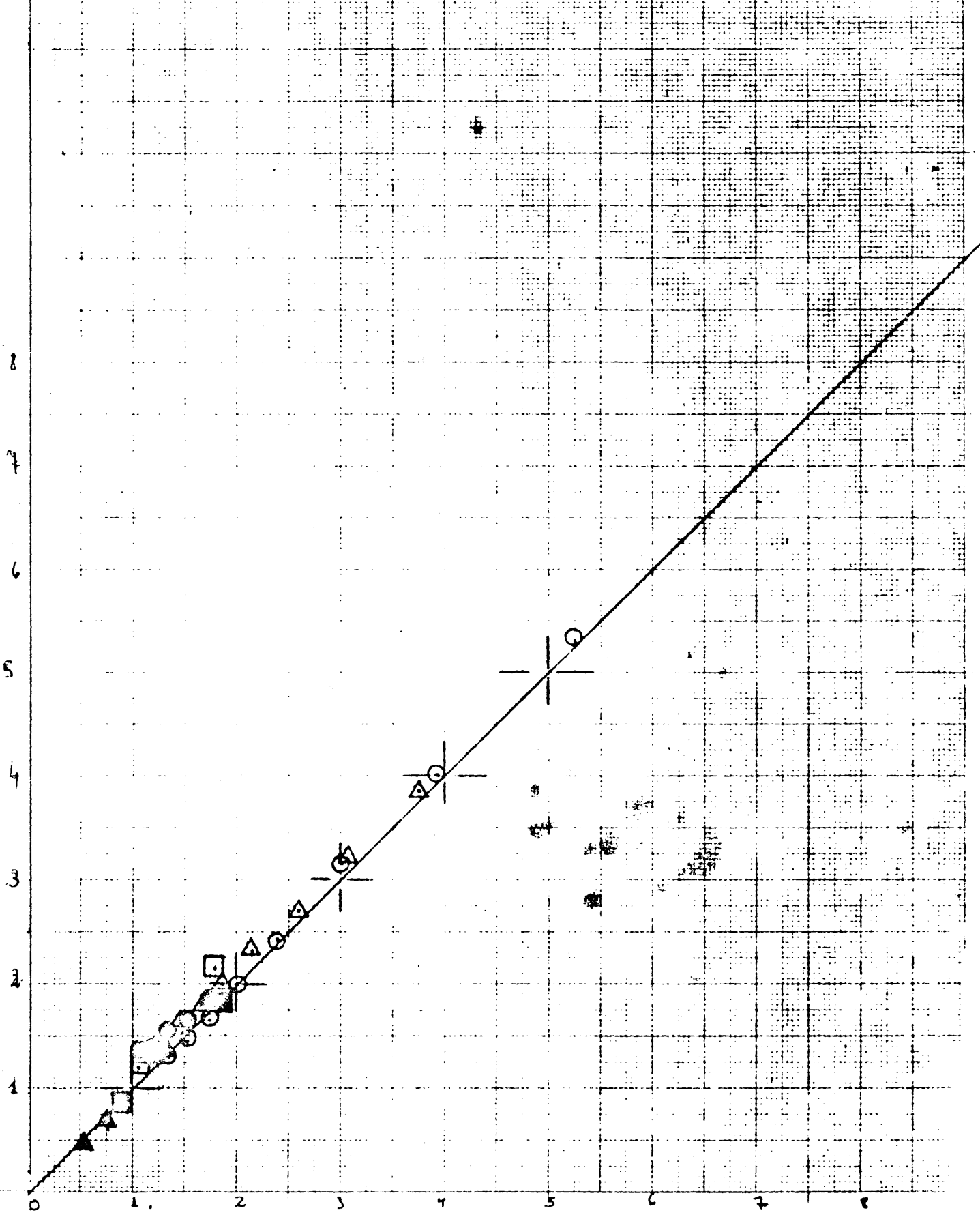
Asi, si representamos $E - 59.15 \lg h$ frente a h obtenemos una recta de pendiente j y ordenada en el original igual a E_o . Fig. 7

Medida de potenciales y calculo de los valores (Z-lgh)

En las tablas 7-18 se pueden ver los valores (V,E) para las valoraciones de los sistemas Tri-n-hexilamina-acido clorhidrico y Tri-n-hexilamina acido nitrico.

Tambien se dan los valores calculados (Z-lgh) (Tablas 19-28) asi como un programa escrito por nosotros para calcular los valores (Z-lg h).

La representación Z frente a log h de la fig. 8 es la curva de la formación para el sistema Tri-n-hexilamina-acido clorhidrico.



MESAK. $\text{THA} \cdot \text{NO}_3\text{H}$

FIG 1 \bar{p}

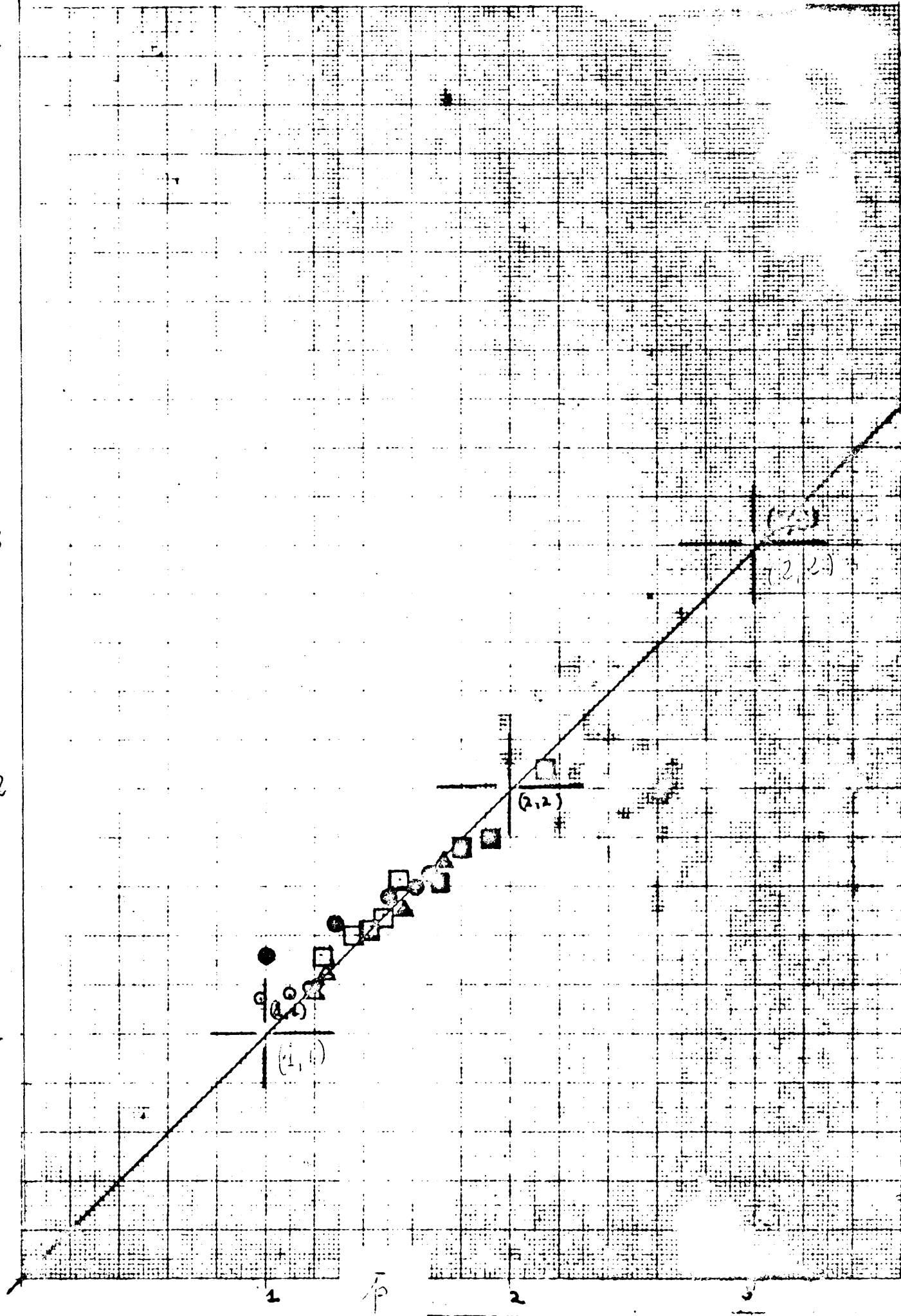
5

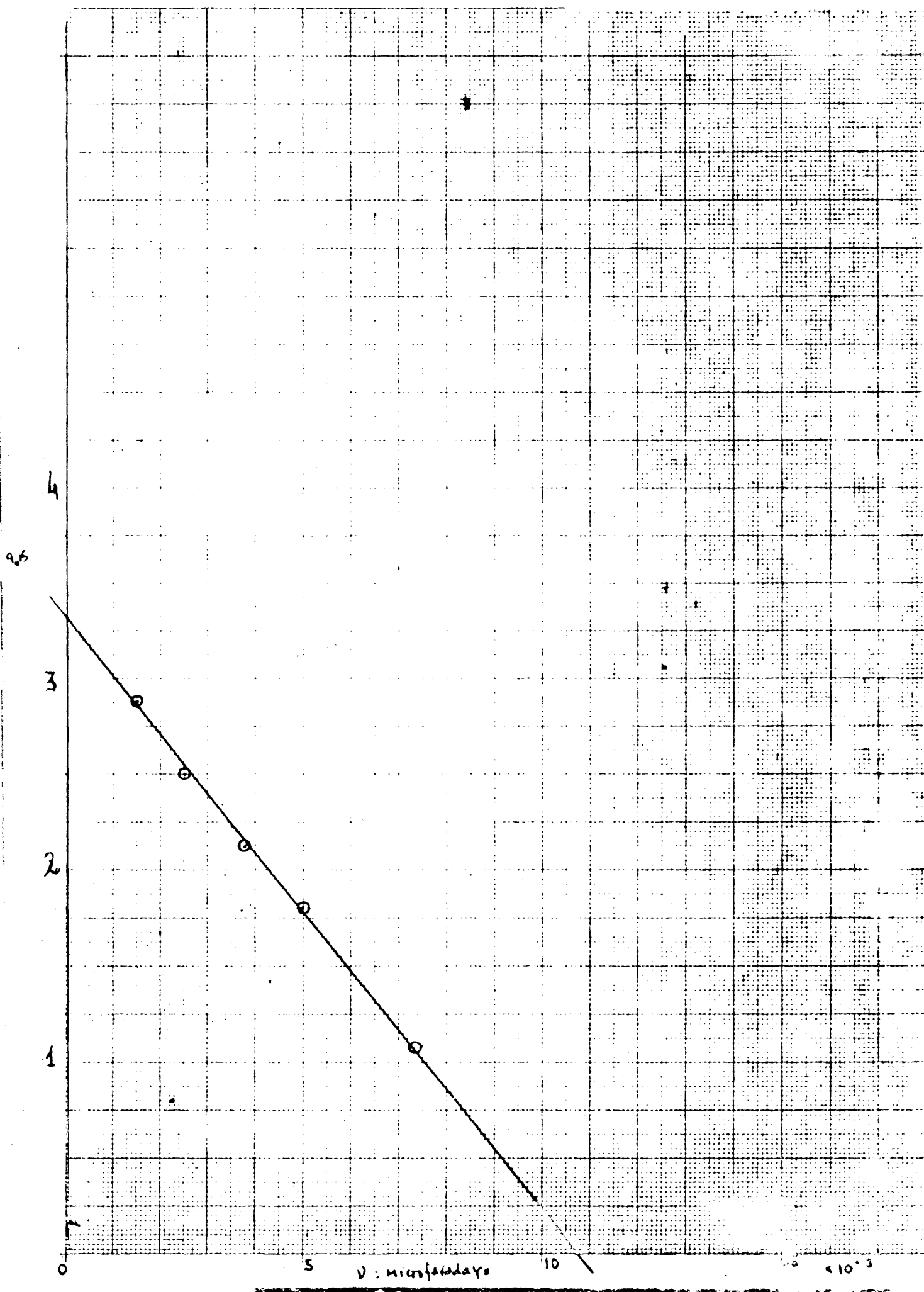
4

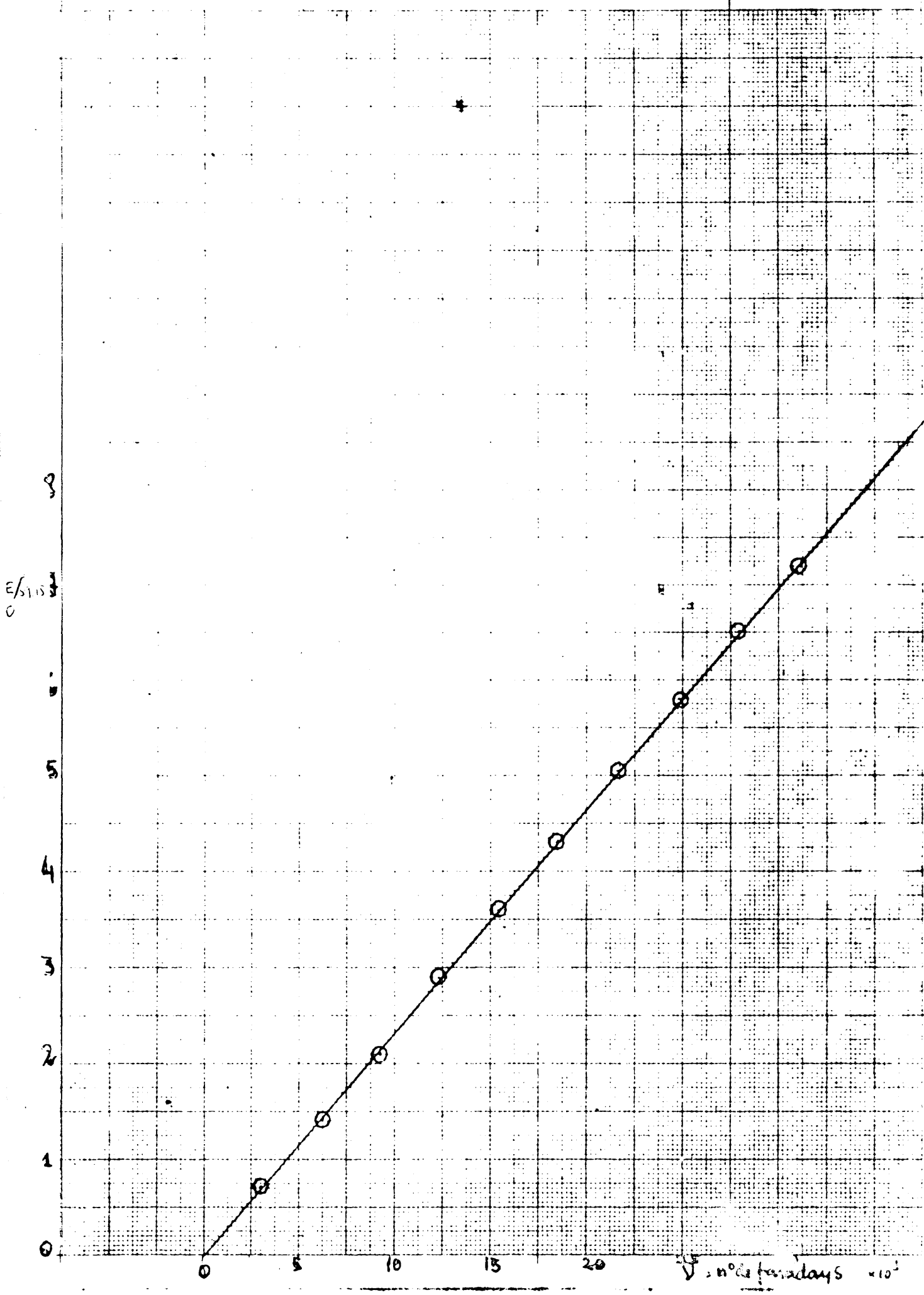
3

2

1







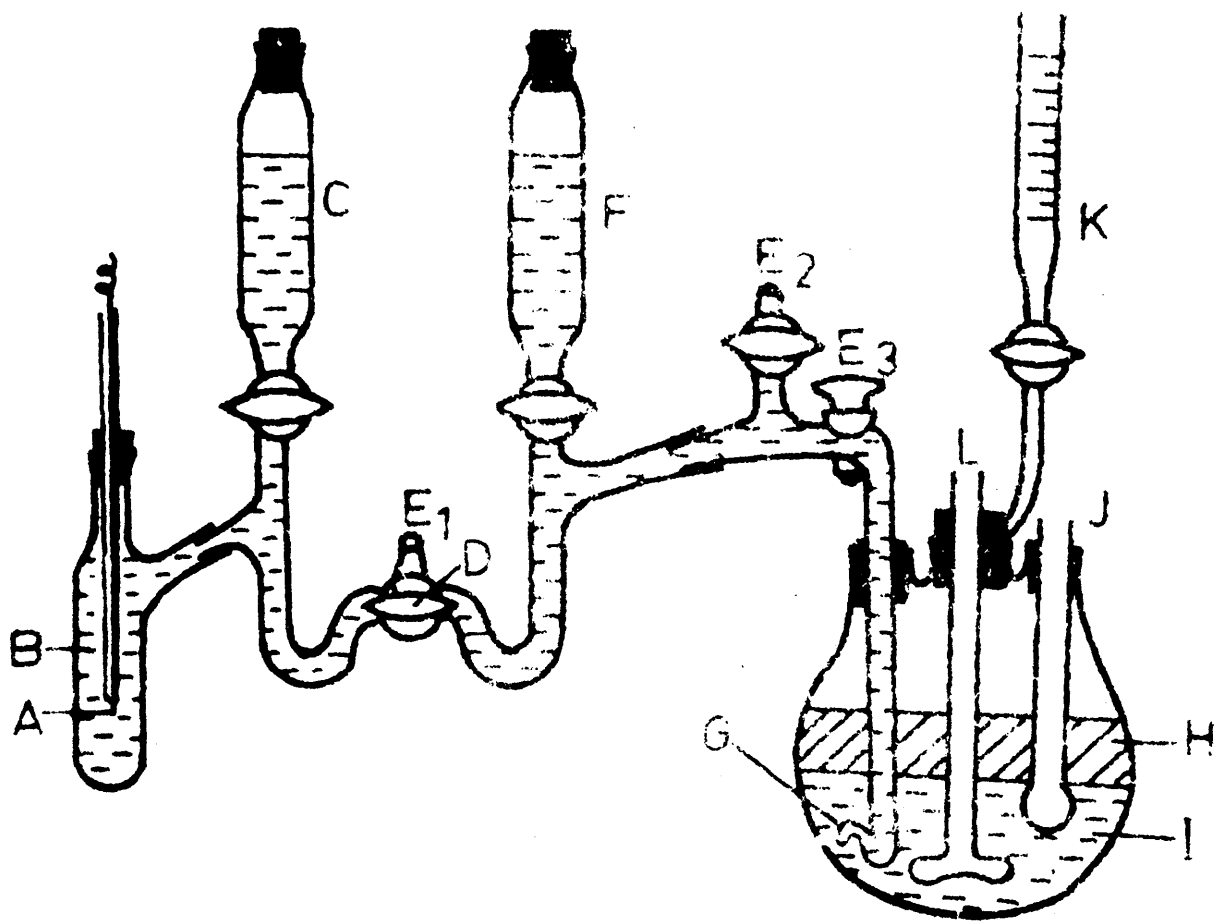
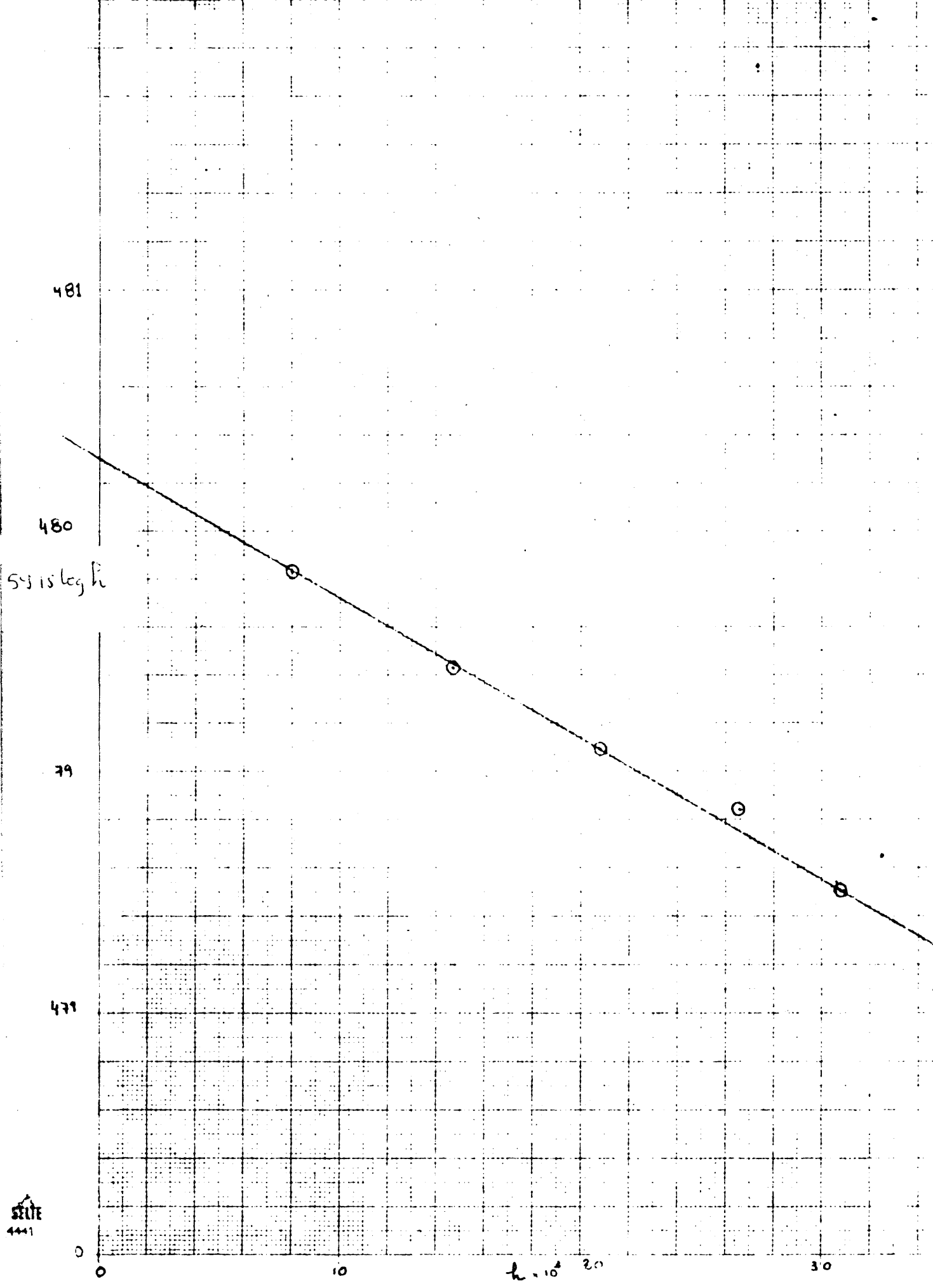
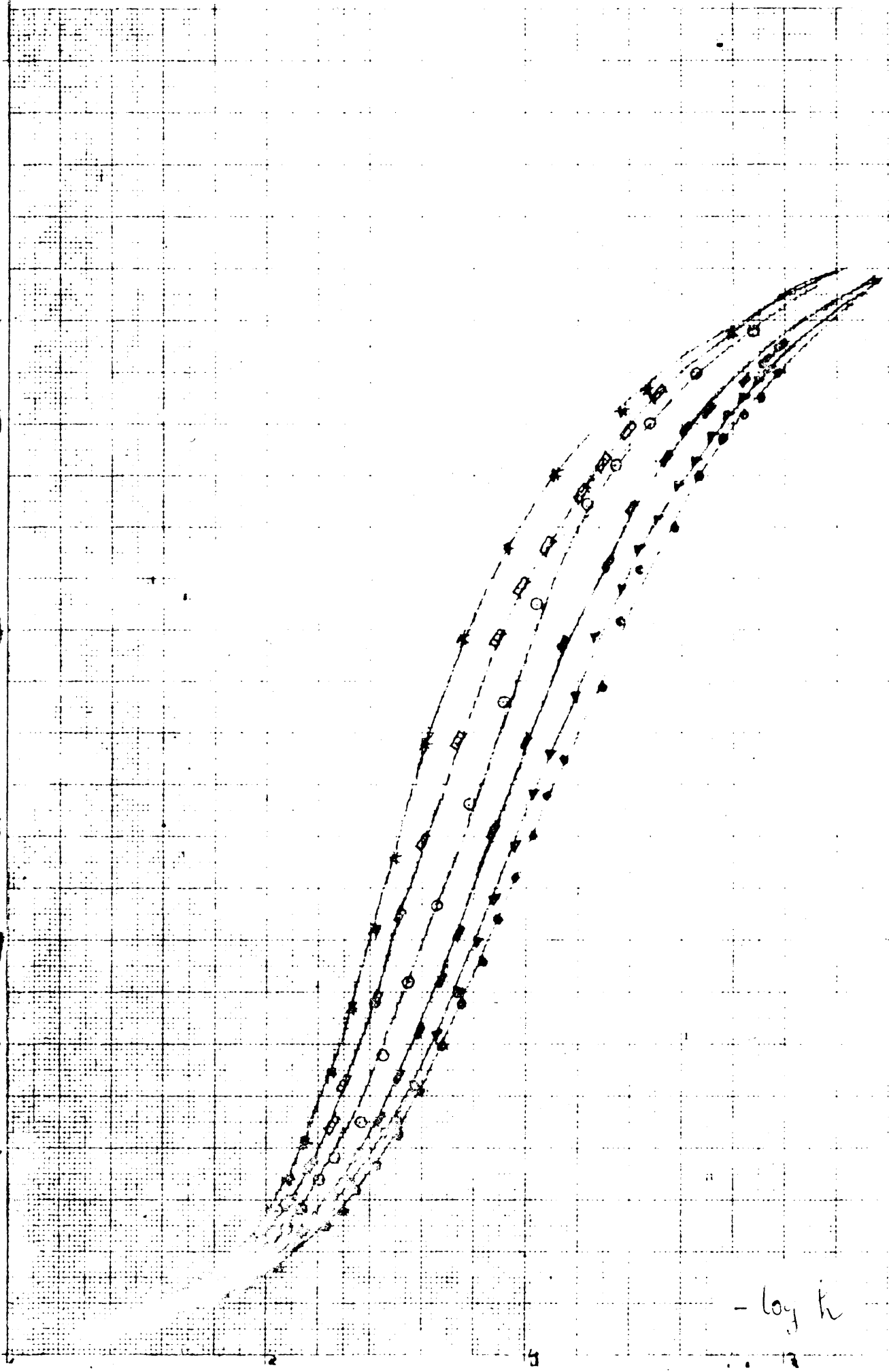


FIG. 6.



Z

1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0



$-\log k$

32

PARTÉ I

Sobre la determinación de las distintas especies que se forman
en soluciones en un sistema del tipo:



Cálculo de las especies en solución.- (8)

Para tratar los datos obtenidos consideremos lo siguiente: Sea una solución que contiene dos compuestos, A (ligando) y B (ion central). Supongamos que A y B forman compuestos del tipo $B_q A_p$ y llamemos a y b a las concentraciones libres (en equilibrio) de ligando y metal respectivamente.

Representemos por C_{pq} cada una de las especies que contienen p de A y q de B.

$$C_{pq} = [B_q A_p] \quad (1)$$

Las concentraciones totales de A y B serán:

$$A = a + \sum_{pq} p C_{pq} \quad (2)$$

$$B = b + \sum_{pq} q C_{pq} \quad (3)$$

introduzcamos la suma de complejos (complexity sum) S,

$$S = \sum_{pq} C_{pq} \quad (4)$$

La composición media de los complejos en solución se puede describir usando los valores medios de p y q definidos de la siguiente forma:

$$\bar{p} = \frac{\sum p C_{pq}}{\sum C_{pq}} \quad (5) , \quad \bar{q} = \frac{\sum q C_{pq}}{\sum C_{pq}} \quad (6)$$

Llamemos Z al número medio de moles de A ligado a B por unidad de B,

$$Z = \frac{A-a}{B} \quad (7) \quad \text{por consiguiente,}$$

$$BZ = \sum p C_{pq} \quad (8)$$

La concentración molar total de especies que contienen B, la denominaremos BR, por lo tanto:

$$BR = b + \sum q C_{pq} = b + S \quad (9)$$

Si el sistema en estudio esta en equilibrio (suponemos que los coeficientes de actividad se mantienen constantes usando medio ionico) las "constantes" de formacion (equilibrio) de los distintos complejos β_{pq} se pueden considerar constantes. Entonces tendremos :

$$C_{pq} = \beta_{pq} a^p \cdot b^q \quad (10)$$

sustituyendo (10) en (2,3,4 y 8) , llegamos a las siguientes relaciones :

$$A-a = BZ = \sum p \beta_{pq} a^p b^q \quad (11)$$

$$B-b = \sum q \beta_{pq} a^p b^q \quad (12)$$

$$S = \sum \beta_{pq} a^p b^q \quad (13)$$

Diferenciando (13) con respecto a las variables a y b, y usando (11) y (12), obtenemos:

$$\begin{aligned} dS &= \sum p \beta_{pq} a^{p-1} b^q da + \sum q \beta_{pq} a^p b^{q-1} db \quad (14) \\ &= (A-a) d \ln a + (B-b) d \ln b \end{aligned}$$

Sustituyendo en (14) A-a por BZ obtendremos:

$$dS = BZ d \ln a + (B-b) d \ln b \quad (15)$$

esta expresion puede transformarse ,usando § 9) en :

$$d(BR) = d(S + b) = BZ d \ln a + B d \ln b \quad (16)$$

Si introducimos en (16) la identidad

$$d(BR) = B d R + R d B$$

dividimos por B y ordenamos ,llegamos a la siguiente expresion:

$$d(\ln b - R) = R d \ln B - Z d \ln a \quad [17]$$

Sumando $d(Z \ln a)$ a ambos miembros obtenemos :

$$d(\ln b - R + Z \ln a) = R d \ln b - \ln a d Z \quad (18).$$

Las expresiones (17) y (18) son diferenciales totales, por lo tanto podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial R}{\partial \ln a} \right)_B = \left(\frac{\partial Z}{\partial \ln b} \right)_a \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial R}{\partial Z} \right)_B &= \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln B} \right)_Z = \\ &= \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln B} \right)_Z \end{aligned} \quad (20)$$

Si estas expresiones son iguales a cero, $Z(a)$ es independiente de B para un solo valor de a , entonces R presenta un máximo o un mínimo para dicho valor. Si (19) y (20) son cero para cualquier valor de a , entonces R es independiente de a , cosa posible solo si el sistema es homonuclear.

Integrando (19) y (20), tenemos:

$$R = \text{Const.} - \left(\frac{\partial Z}{\partial \ln B} \right)_a d \ln a \quad (21)$$

$$R = \text{Const} + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln b} \right)_Z d Z \quad (22)$$

Esta última fórmula tiene gran interés, ya que la expresión $\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln B} \right)_a$ puede hallarse a partir de las curvas experimentales $Z, -\log a$ (Curvas de formación).

Para obtener la constante de integración en (22), se debe partir de un punto donde R sea conocido.

A veces los datos pueden extrapolarse a una zona donde A sea pequeña (en cuyo caso la probabilidad de formación de grandes cantidades de complejos $B_q A_p$ es mínima) y por consiguiente se puede considerar $B = b, y R = 1$.

En los casos en que la extrapolacion produce resultados inciertos, se puede obtener mucha mas exactitud si se integra solo en algunos puntos donde se supone que solo dos especies (sea por ejemplo B y $B_q A_p$) existen en cantidades apreciables. En este caso tenemos:

$$B = b + Q C_{PQ} \quad (23)$$

$$BR = b + C_{PQ} \quad (24)$$

$$BZ = P C_{PQ} \quad (25)$$

eliminando C_{PQ} y b , obtenemos:

$$R = 1 - Z (Q-1) P^{-1} \quad (26)$$

A partir de Z en el primer punto medido y deduciendo valores para p y q a partir de la curva de formacion, podemos calcular el valor de R que sera usado como constante de integracion en la ecuacion (22).

Conocido R, podemos calcular los valores medios de p y q (\bar{p} y \bar{q}) para los distintos complejos en solucion del siguiente modo:

$$\bar{p} = \frac{BZ}{S} = \frac{BZ}{BR - b} \quad (27)$$

$$\bar{q} = \frac{B - b}{S} = \frac{B - b}{BR - b} \quad (28)$$

Der todo lo expuesto podemos deducir que sin otra hipotesis que el cumplimiento de la ley de accion de masas, se pueden determinar los valores medios de p y q para las distintas especies que se forman en solucion cuando un compuesto B reacciona con otro A.

Calculo de los valores \bar{p} y \bar{q} .-

Para calcular estos valores hemos utilizado un programa para computadora digital de alta velocidad. Este programa llamado MESAK, ideado por L.G. Sillen calcula de una manera rapida los valores de R y (\bar{p}, \bar{q}).

Los datos de entrada son los valores Z, $-\log h$, calculados a partir de los valores experimentales del potencial del electrodo de medida.

En las tablas 1 y 2 se pueden ver los valores (\bar{p}, \bar{q}) para los sistemas THA-CLH (Tabla 1) y THA- NO_3H (Tabla 2). Estos datos estan representados en las figuras 1 y 2.

1944-1945

ZJ	P	Q
LETA= 1		
0.0500	0.91	1.06
0.1000	0.91	1.06
0.1500	0.93	1.07
0.2000	0.95	1.08
0.3000	1.01	1.10
0.4000	1.06	1.13
0.5000	1.10	1.15
0.6000	1.15	1.17
0.7000	1.18	1.19
0.8000	1.22	1.21
0.9000	1.26	1.23
SATS 3	BTOT=	0.03720

ZJ	P	Q
LETA= 1		
0.0200	0.99	1.43
0.0500	0.99	1.43
0.1000	1.02	1.30
0.1500	1.05	1.27
0.2000	1.09	1.28
0.3000	1.17	1.30
0.4000	1.23	1.33
0.5000	1.30	1.37
0.6000	1.37	1.41
0.7000	1.43	1.45

ME SAK PAGE 19
 0.8000 1.49 1.49
 0.9000 1.55 1.53
 BTOT= 0.07350

P Q
 1
 0.0200 0.81 1.39
 0.0500 0.81 1.39
 0.1000 0.89 1.33
 0.1500 1.00 1.33
 0.2000 1.05 1.33
 0.3000 1.18 1.38
 0.4000 1.30 1.44
 0.5000 1.40 1.50
 0.6000 1.50 1.56
 0.7000 1.59 1.61
 0.8000 1.65 1.65
 0.9000 1.68 1.64

BTOT= 0.14380

P Q
 1
 0.0500 0.98 1.05
 0.1000 0.98 1.05
 0.1500 1.03 1.08
 0.2000 1.11 1.13
 0.3000 1.27 1.25
 0.4000 1.36 1.34
 0.5000 1.45 1.42
 0.6000 1.52 1.51
 0.7000 1.59 1.58
 0.8000 1.63 1.64
 0.9000 1.66 1.68

BTOT= 0.20810

P Q
 1
 0.0500 0.99 0.95
 0.1000 0.99 0.95
 0.1500 1.11 1.00
 0.2000 1.22 1.09
 0.3000 1.36 1.24
 0.4000 1.48 1.36
 0.5000 1.59 1.49
 0.6000 1.70 1.62
 0.7000 1.81 1.75
 0.8000 1.93 1.90
 0.9000 2.14 2.14

0.0000	1.21	1.51
0.1000	1.31	1.61
0.1500	1.35	1.65
0.2000	1.39	1.69
0.3000	1.49	1.79
0.4000	1.59	1.89
0.5000	1.69	1.99
0.6000	1.79	2.09
0.7000	1.89	2.19
0.8000	1.99	2.29

SATS 1 BTOT= 2.20810

ZJ	P	Q
----	---	---

LETA= 1

0.0500	1.42	1.72
0.1000	1.47	1.77
0.1500	1.51	1.81
0.2000	1.56	1.86
0.3000	1.73	1.96
0.4000	2.01	1.99
0.5000	2.34	2.41
0.6000	2.79	3.04
0.7000	3.27	3.79
0.8000	5.17	5.34
0.9000	14.27	14.56

SATS 2 BTOT= 2.14375

ZJ	P	Q
----	---	---

LETA= 1

0.0500	1.15	1.7
0.1000	1.15	1.7
0.1500	1.27	1.7
0.2000	1.33	1.87
0.3000	1.54	1.8
0.4000	1.74	1.7
0.5000	1.87	2.12
0.6000	2.11	2.5
0.7000	2.57	2.7
0.8000	3.72	3.7
0.9000	7.49	7.7

SATS 3 BTOT= 2.14375

ZJ	P	Q
----	---	---

LETA= 1

0.0500	1.05	1.34
0.1000	1.05	1.34
0.1500	1.13	1.39
0.2000	1.20	1.45
0.3000	1.33	1.54
0.4000	1.48	1.65
0.5000	1.60	1.74
0.6000	1.72	1.85
0.7000	1.86	1.97
0.8000	-2.72	-3.14
0.9000	-0.83	-0.91

SATS 4 BTOT= 0.03720

ZJ	P	Q
----	---	---

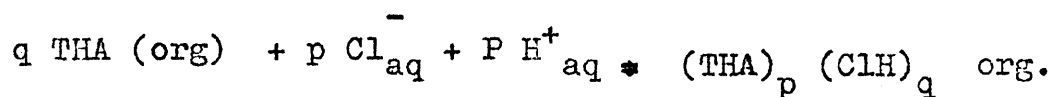
LETA= 1

0.0500	1.09	1.23
--------	------	------

CALCULOS GRAFICOS
=====

Método alternativo, Sistema THA-ClH-H₂O

En nuestro sistema se debe considerar, a partir de la información que nos proporciona Mesak, que se produce una reacción del siguiente tipo:



Suponiendo que las únicas especies que existen en solución son los complejos (1,1) y (2,2) podemos escribir, teniendo en cuenta las formulas (2,3 y 7), lo siguiente:

$$B = b + \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2 \quad (29)$$

$$A = a + \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2 \quad (30)$$

$$Z = \frac{\beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2}{b + \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2} \quad (31)$$

$$ZB = \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2 \quad (32)$$

dividiendo por ab

$$\frac{ZB}{ab} = \beta_1 + 2\beta_2 ab \quad (33) \text{ como } p=q$$

$$b = B (1 - Z) \quad (34)$$

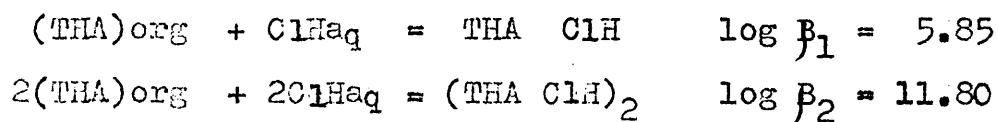
$$\frac{ZB}{aB(1-Z)} = \beta_1 + 2\beta_2 a B (1 - Z) \quad (35) \text{ como } a = h$$

$$\frac{Z}{h(1-Z)} = \beta_1 + \beta_2 B h (1-Z) \quad (36)$$

Si representamos $\frac{Z}{h(1-Z)}$ frente a $h(1-Z)$ obtendremos -- una serie de rectas con ordenada en el origen común e igual a β_1 . A partir de los pendientes de dichas rectas se puede calcular β_2 .

En las tablas 29, 30 se pueden ver detalles del cálculo hecho -- para dos concentraciones de THA.

Con ayuda de la figura 9 calculamos $\log \beta_1$ y $\log \beta_2$ para los siguientes equilibrios.



Variables Normalizadas.- Como el tratamiento gráfico anterior no es satisfactorio, ya que el error en las constantes es grande, trataremos de obtener constantes de equilibrio más refinadas utilizando normalización de variables. (3,10). Sea el sistema THA -ClH .

Suponemos que las únicas especies que existen en solución son: (1,1) y (2,2). Aplicando las ecuaciones del balance de masas tenemos:

$$B = b + \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2 \quad (29)$$

$$A = a + \beta_1 ab + 2\beta_2 a^2 b^2 \quad (30)$$

$$Z = \frac{\beta_1 a + 2\beta_2 a^2 b^2}{1 + \beta_1 a + 2\beta_2 a^2 b^2} \quad (31)$$

Introduzcamos las nuevas variables u y v de forma que:

$$u = \beta_1 a \quad (37)$$

$$v = \frac{\beta_2}{\beta_1^2} \cdot b \quad (38)$$

sustituyendo en Z tenemos:

$$Z = \frac{u + 2u^2 v}{1 + u + 2u^2 v} \quad (39)$$

operando

$$v = \frac{Z + u(Z - 1)}{2u^2(Z - 1)} \quad (40)$$

Hemos llegado a una expresión del tipo $v = f(u)_z$, que nos permite hallar pares de valores u y v para cada valor de z .

Sustituyendo (37) y (38) en (30)

$$A - a = (u + 2u^2v) b \quad (41)$$

$$A - a = (u + 2u^2v) v \frac{\beta_1^2}{\beta_2} \quad (42)$$

multiplicando por a^2

$$(A - a) a^2 = (u + 2u^2v) v \frac{\beta_1^2}{\beta_2} \cdot a^2 \quad (43)$$

$$(A - a)^2 \cdot a^2 = (u + 2u^2v)v \frac{u^2}{\beta_2} \quad (44)$$

tomando logaritmos en esta expresión y en (37)

$$\log (A - a) + 2 \log a = \log (u + 2u^2v) v u^2 - \log \beta_2 \quad (45)$$

$$- \log u = - \log \beta_1 - \log a \quad (46)$$

En nuestro caso podemos considerar estas ecuaciones haciendo $a = h$, $A = H$, e

$$Y = (u + 2u^2v)v \cdot u^2$$

$$\log (H - h) + 2 \log h = \log Y - \log \beta_2 \quad (47)$$

$$- \log u = - \log \beta_1 - \log h \quad (48)$$

Representando $\log (H - h) + 2 \log h$ frente a $(-\log h)$ obtuvimos una serie de (puntos experimentales (Fig 10) que se compararon con las curvas teóricas (Fig. 6 11), $\log Y$ frente a $-\log u$.

En la figura 12 se puede ver la posición de máxima coincidencia. A partir de ésta posición se calculan las constantes de la siguiente manera.

Según (47)

$$\log (H - h) + 2 \log h = \log Y - \log \beta_2$$

por consiguiente

$$\log \beta_2 = \log Y - (\log (H - h) + 2 \log h)$$

es decir $\log \beta_2$ es la diferencia entre las ordenadas de las curvas teóricas ($\log Y$) y experimental ($\log (H - h) + 2 \log h$) en la posición de máxima coincidencia.

De la misma forma según (48)

$$- \log u = - \log \beta_1 - \log h$$

es decir $\log \beta_1 = \log u - \log h$.

luego $\log \beta_1$ es igual a la diferencia de abscisas teóricas y experimental en la posición de máxima coincidencia.

Considerando la fig 12 la posición de ajuste nos proporciona los siguientes valores de los constantes

$$\log \beta_1 = 3.68$$

$$\log \beta_2 = 9.35$$

En la tabla 31 se muestra el cálculo de los puntos de la curva experimental. Los valores $-\log h$ están tomados de la curva de -- formación.

Para obtener las curvas teóricas hemos escrito un pequeño programa para computadora digital de alta velocidad en lenguaje ALGOL (Fig 131). El objeto de éste es hacer más rapido el cálculo de estas curvas que de otra forma seria largo y tedioso. Este programa está diseñado para el caso en que existan tres constantes de equilibrio a calcular.

Puede verse en los datos de salida (tabla 33) que la variable L es cero y que $\log Y_2$ no es calculada.

En el caso del sistema $\text{THA} - \text{NO}_3\text{H}$ se ha utilizado otro tipo de función al normalizar las variables. Según (42)

$$A - a = (u + 2u^2 v) v \cdot \frac{\beta_1^2}{\beta_2}$$

haciendo $(u + 2u^2 v) v = Y$, $A - a = H - h$

y tomando logaritmos, tenemos

$$\log (H - h) = \log Y + 2 \log \beta_1 - \log \beta_2 \quad (49)$$

$$\log (H - h) - \log Y = 2 \log \beta_1 - \log \beta_2 \quad (50)$$

es decir por diferencia entre las ordenadas de las curvas experimentales ($\log (H - h)$) y teórica ($\log Y$) en la posición de mejor ajuste, podemos hallar

$$2 \log \beta_1 - \log \beta_2$$

Por otra parte, igual que en el caso anterior

$$-\log \beta_1 = -\log u - (-\log h) \quad (51)$$

$$\log \beta_1 = \log u - \log h. \quad (51)$$

Entonces $\log \beta_1$ puede calcularse por diferencias en las abscisas y ya que conocemos el primer miembro de (50) y $\log \beta_1$, podemos calcular $\log \beta_2$ fácilmente.

En las figuras 13 y 14 se pueden ver las curvas experimental y teórica respectivamente.

En la fig 15 ambas curvas superpuestas en posición de máximo -- ajuste.

Teniendo en cuenta la figura 15 la posición de mejor ajuste es cuando

$$\log Y = -0.83 \quad \text{y} \quad \log (H - h) = -3$$

$$-\log u = +1 \quad \text{y} \quad -\log h = 5.82$$

por consiguiente

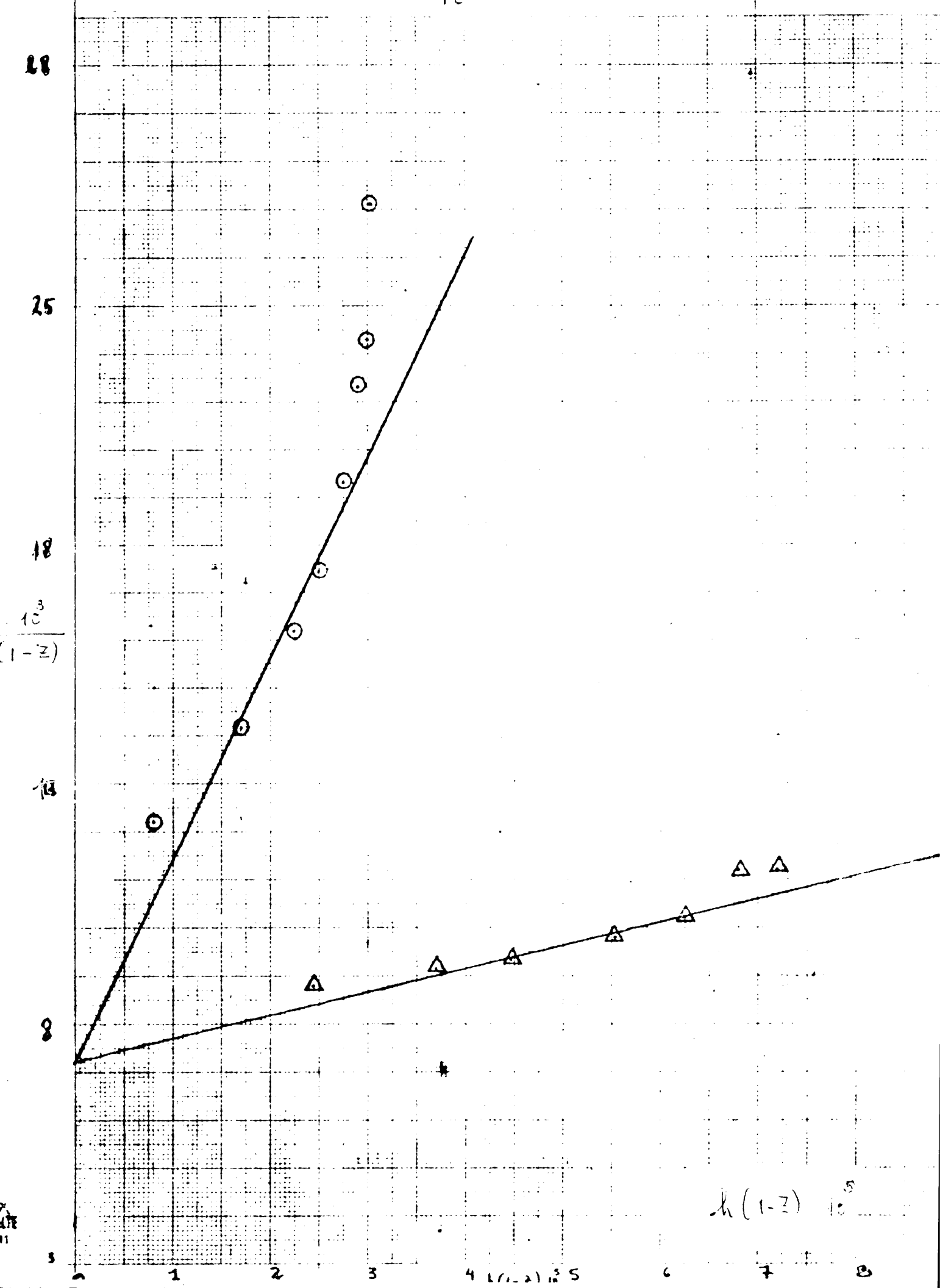
$$-\log u - (-\log h) = 1 - 5.82 = -\log \beta_1$$

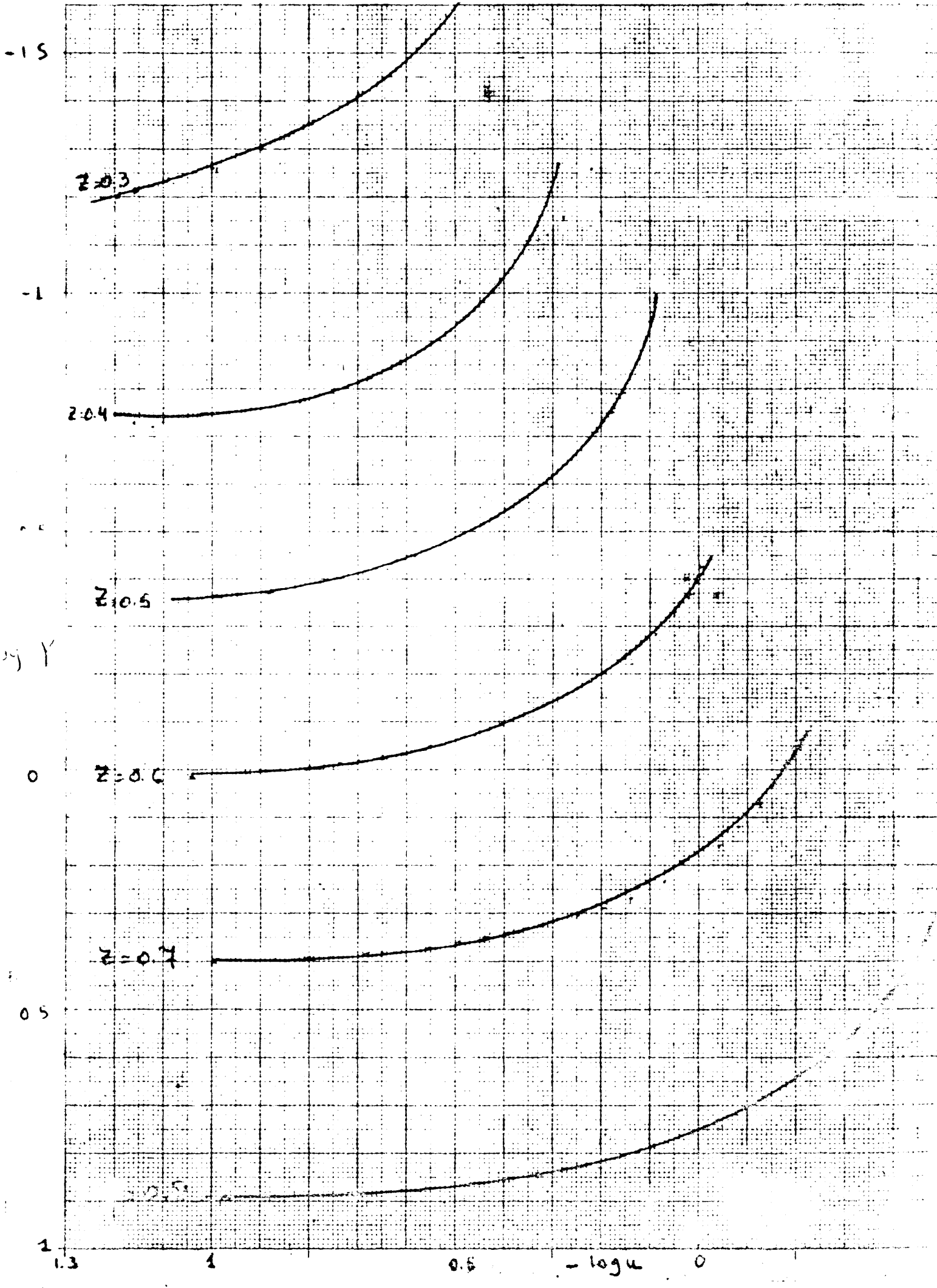
$$\log \beta_1 = 4.82$$

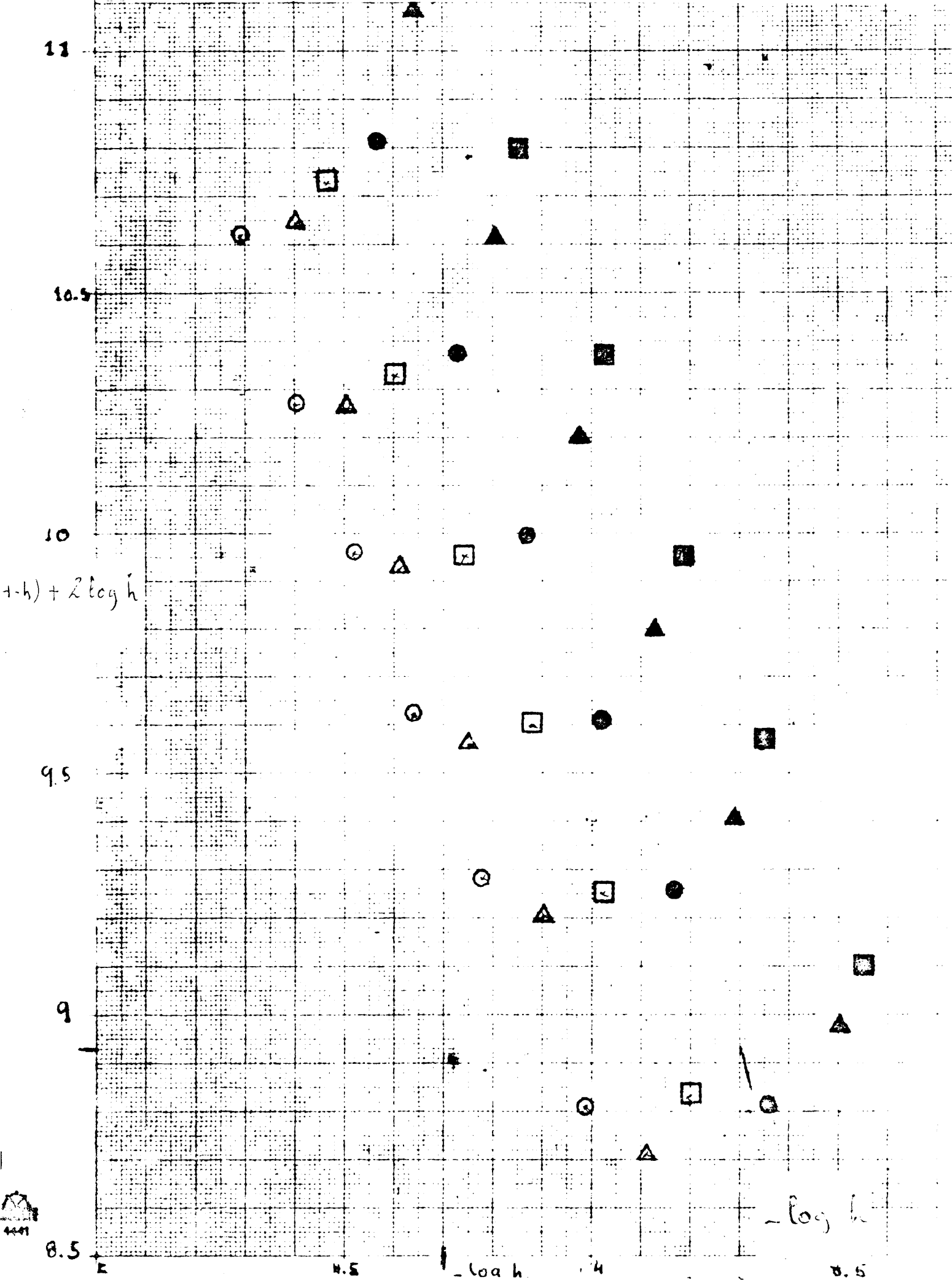
$$\log Y - \log (H - h) = -3 - (-0.83) = 2 \log B_1 - \log B_2$$

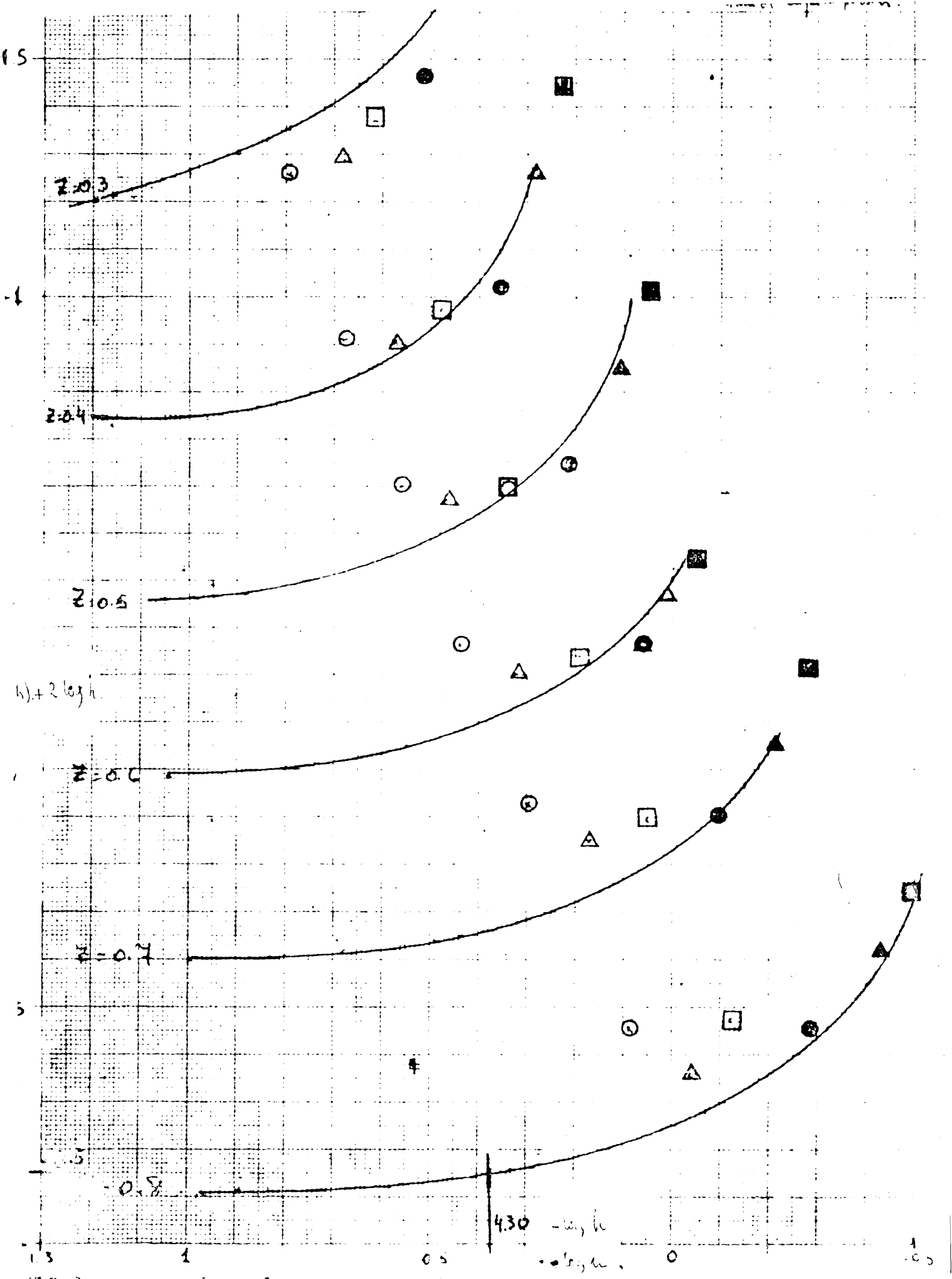
$$\log \beta_2 = 11.82$$

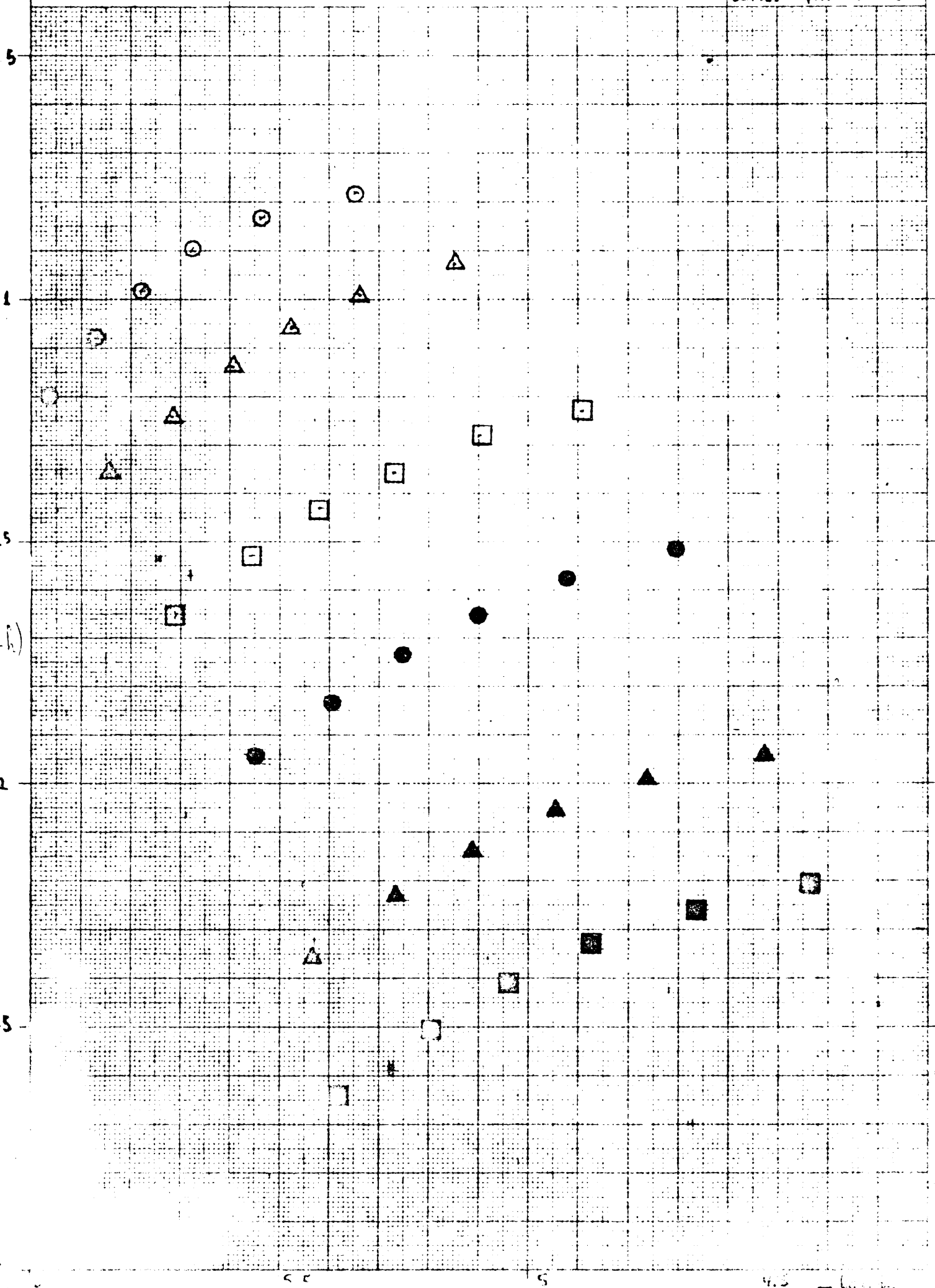
En la tabla 32 se dan detalle del cálculo de las curvas experimentales.

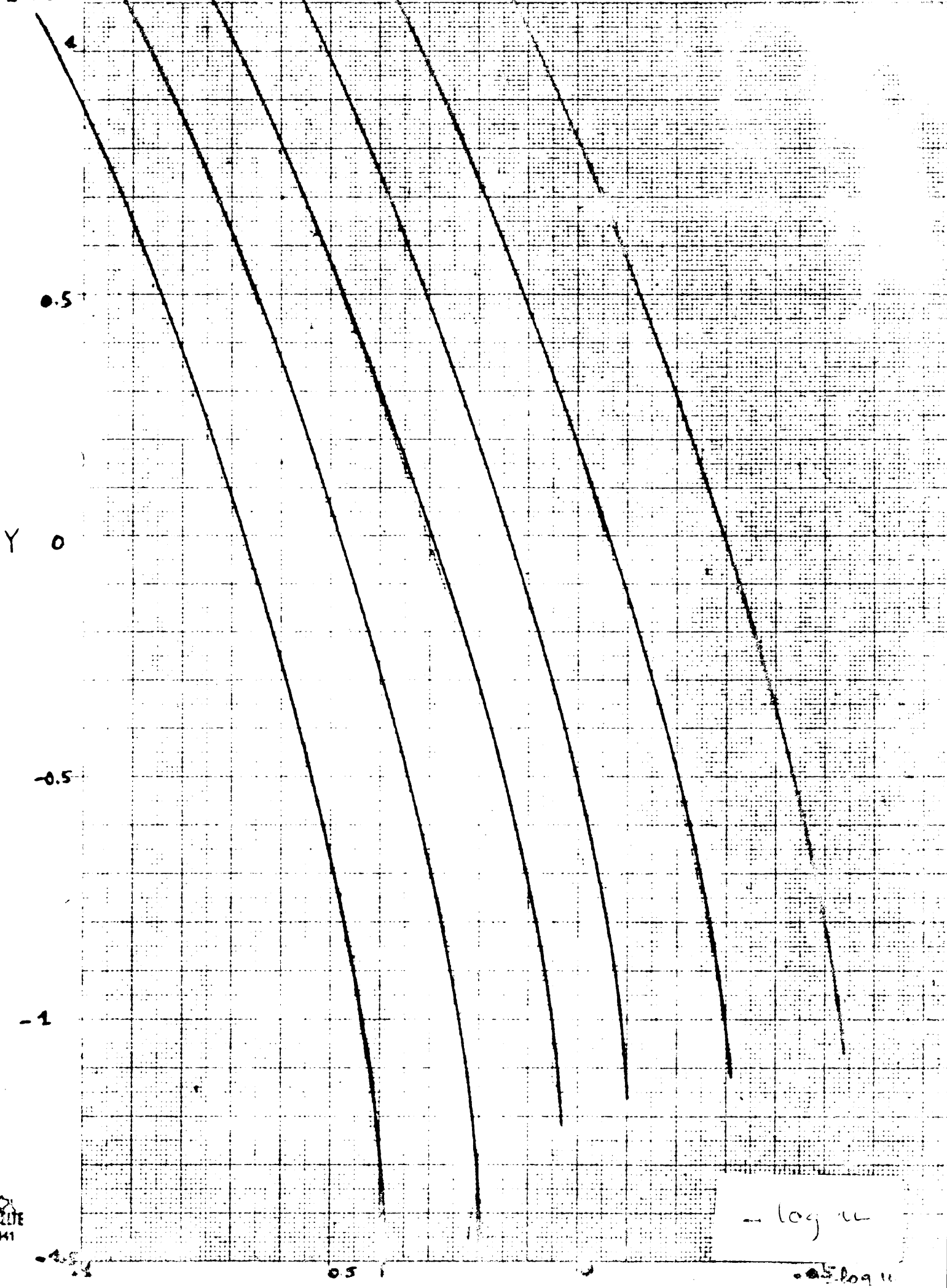


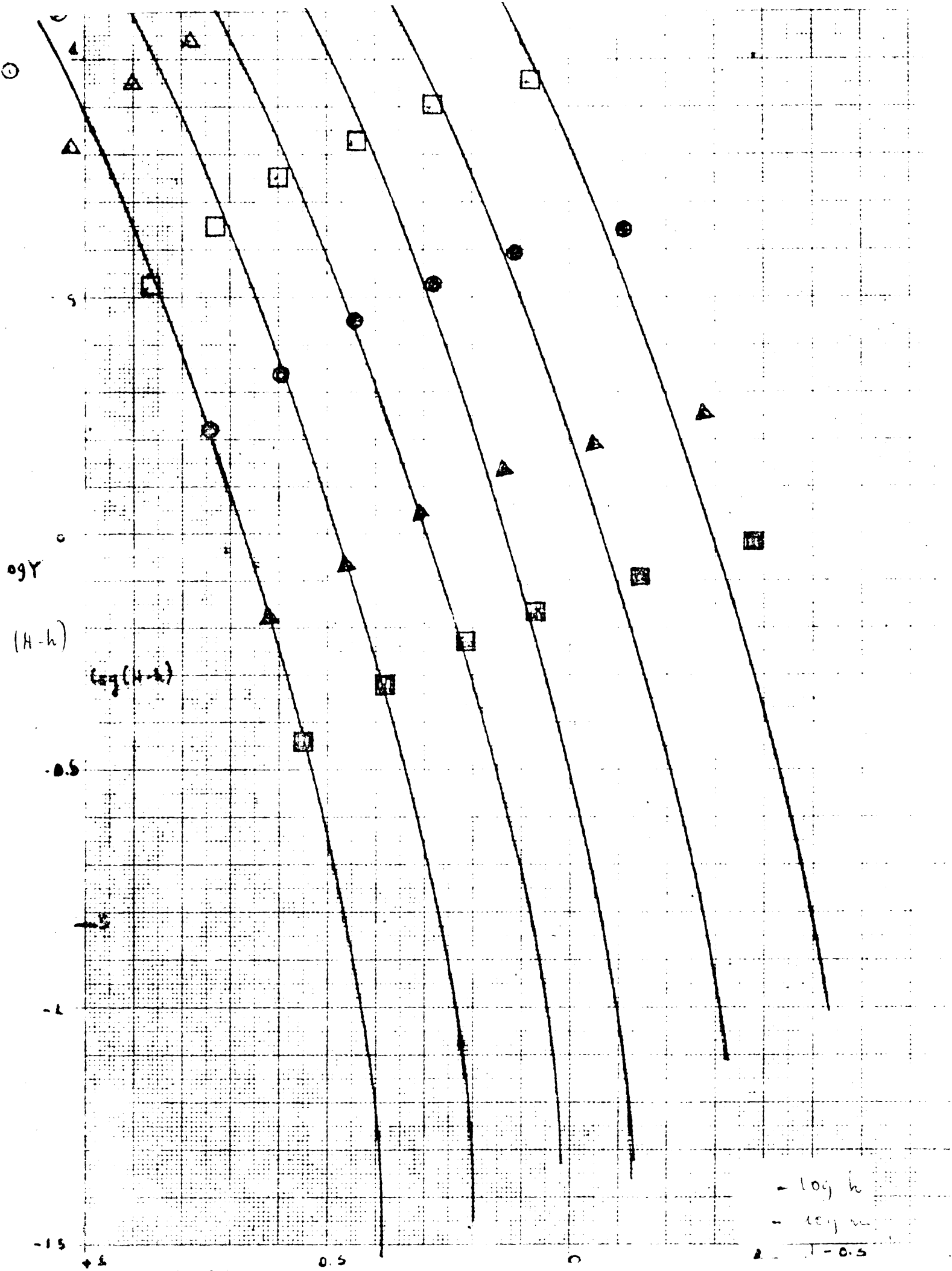












CALCULOS CON COMPUTADORA

=====

Los métodos gráficos anteriormente descritos, se aplican con facilidad cuando en solución existe un número pequeño de especies. Para poder hacer una investigación exhaustiva de nuestro sistema en un tiempo relativamente corto, recurrimos a los métodos de computación. En este trabajo hemos usado preferentemente LETAGROP. Este es un programa para computadora digital de alta velocidad, creado con el fin de analizar funciones no lineales e implícitas que lo presentan en el estudio de complejos en solución (11, 12). El programa está basado en un método generalizado de mínimos cuadrados y utiliza como datos de entrada los valores experimentales (Z , $-\log h$) y valores aproximados para la constante de equilibrio B_{pq} .

El programa trabaja sobre la idea de que el mejor ajuste de los valores experimentales se logra para los valores B_{pq} que hagan mínima la función U . (U = suma de cuadrados de las diferencias entre los valores Z_{exp} y $Z_{\text{calculada}}$)

$$U = \sum (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{cal}})^2$$

La máquina calcula U en los casos en que Z no sea función lineal ni explícita de las constantes de equilibrio. También calcula la desviación en Z para el mejor valor de las constantes y el error normal medio en Z (representado por $\sigma(Z)$) a partir de la relación

$$U_0 = \sigma(Z)^2 (n - N)$$

siendo n = número de puntos experimentales

N = número de constante B_{pq}

Tanto U_0 como $\bar{S}(Z)$ nos dan una medida de la bondad del ajuste.

Nosotros hemos aplicado Letagrop a los sistemas THA - ClH y THA NO_3H . En la tabla 34 se dan detalles del cálculo en el caso -- del sistema THA - ClH.

El cálculo se empieza tomando como modelo inicial (1,1) (2,2) - y se van introduciendo nuevas especies. Se estudian los valores U_0 y $\bar{S}(Z)$ y se toma aquella combinación de complejos que produzcan valores mínimos. En nuestro caso (1,1) (2,2) (55).

Una vez escogida la combinación mejor se trata de introducir -- correcciones (correc en la TABLA) y se vuelve a estudiar U_0 y $\bar{S}(Z)$.

En las tablas 35 y 36 se dan los mejores valores de las constantes y la desviación en Z ($Z_{\text{cal}} - Z_{\text{exp}}$) $\times 1000 = F$.

En la figura 16 se representa F - frente a pH.

En la tabla 37 se comparan las constantes obtenidas por métodos diferentes.

Sistema THA - ClH - H₂O Esquema de cálculos con LETAGROP

TABLA 34

Especies	nuevos complejo	U _o	$\bar{\sigma}$ (Z)
(1,1) (2,2)		0.3872 $\cdot 10^{-1}$	0.01596
	(3,3)	0.3056 "	0.01423
	(4,4)	0.30055 "	0.01411
	(5,5)	0.30009 "	0.01410
	(6,6)	0.3017 "	0.01444
	(7,7)	0.317253 "	0.01463
	(44) (2,1)	0.1065 10^{-1}	0.08427
	(55) (2,1)	0.1072 10^{-1}	0.08324
	(44) + correc	0.127681 "	0.009380
	(5,5)+ correc.	0.01223 10^{-1}	0.00918

RIJRIK=15

TABLA 35

System. THA-CEH

LOG K 1 = 3.8040 +- 0.0407
 LOG K 2 = 9.3899 +- 0.0545
 LOG K 3 = 25.1029 +- 0.1806
 RIJRIK= 2

UTTAG

SATS 1

AS= 0.007790

KS= 0.292810-01

F=1000*

LOGA Z EXP ZBER-ZEXP F*BTOT F/ZBER

325-MANUEL PAGE

-5.6333	0.02190	22.18	0.17	1498.78
-5.4174	0.03500	18.56	0.14	764.39
-5.2080	0.05230	16.23	0.13	413.57
-5.0712	0.06960	14.30	0.10	248.08
-4.9664	0.08690	11.33	0.08	152.70
-4.8809	0.10940	2.32	0.02	28.16
-4.7793	0.12550	7.18	0.06	69.48
-4.7163	0.14270	5.39	0.04	45.36
-4.6595	0.15980	3.95	0.03	29.37
-4.5841	0.18540	1.98	0.02	12.50
-4.5065	0.21500	0.34	0.00	1.85
-4.4103	0.25720	-1.73	0.01	-7.64
-4.3248	0.29900	-2.71	-0.02	-10.16
-4.2489	0.34040	-4.00	-0.03	-13.02
-4.1770	0.38120	-3.00	-0.03	-10.91
-4.1108	0.42160	-4.32	-0.03	-11.13
-4.0455	0.46100	-2.91	-0.02	-6.78
-3.9826	0.49970	-1.47	-0.01	-3.13
-3.9230	0.53770	-1.20	-0.01	-2.37
-3.8665	0.57490	-2.36	-0.02	-4.35
-3.7526	0.64510	-2.19	-0.02	-3.57
-3.6427	0.70950	-3.61	-0.03	-5.33
-3.5747	0.76620	-24.50	-0.19	-34.40
-3.4282	0.80680	2.69	0.02	3.43
-3.3313	0.85170	-4.57	-0.04	-5.59
-3.2436	0.88310	-6.62	-0.05	-7.81
-3.1665	0.90920	-10.35	-0.08	-11.91
-3.0967	0.92870	-12.15	-0.09	-13.70
-3.0363	0.94100	-16.01	-0.12	-17.78

SATS 2

AS= 0.014400

KS= 0.247570-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZHER-ZEXP	F*BTIT	F/ZHER
-5.6487	0.02460	14.60	0.21	1010.85
-5.4604	0.03520	10.93	0.16	488.63
-5.3098	0.04820	8.36	0.12	262.86
-5.1985	0.06020	5.82	0.08	140.99
-5.0973	0.07220	4.79	0.07	91.70
-5.0205	0.08410	3.25	0.05	51.65
-4.9607	0.09610	0.65	0.01	8.48
-4.8498	0.12000	-2.03	-0.03	-21.77
-4.7521	0.14380	-2.24	-0.03	-19.17
-4.6705	0.16750	-2.07	-0.03	-14.72
-4.5406	0.21500	-2.55	-0.04	-13.62
-4.4330	0.26210	-1.54	-0.02	-6.51
-4.3413	0.30910	-0.01	-0.01	-3.22
-4.2580	0.35570	0.55	0.01	1.65
-4.1799	0.40190	2.79	0.04	7.35
-4.1060	0.44760	5.05	0.07	11.81
-4.0440	0.49320	0.55	0.01	1.18
-3.9755	0.52780	11.40	0.17	22.33
-3.9072	0.58150	2.55	0.04	4.56
-3.8068	0.64520	1.97	0.03	3.17
-3.7368	0.68570	2.74	0.04	4.13
-3.6312	0.74300	2.38	0.03	3.31
-3.5607	0.77840	1.10	0.02	1.45
-3.4892	0.81100	-0.19	-0.00	-0.24

325-MANUEL PAGE 7

-3.4173	0.84010	-1.08	-0.02	-1.32
-3.3490	0.86650	-3.61	-0.05	-4.31
-3.2840	0.89000	-4.89	-0.10	-8.02
-3.2212	0.90990	-9.39	-0.14	-10.73
-3.1634	0.92750	-12.70	-0.18	-14.27
-3.1088	0.94210	-15.20	-0.22	-16.35
-3.0602	0.95580	-17.17	-0.28	-21.03

SATS 3

AS= 0.037200

KS= 0.142700-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-5.6869	0.01900	8.94	0.33	453.39
-5.3838	0.03800	4.78	0.18	167.61
-5.1960	0.05600	2.83	0.11	62.17
-5.0787	0.07500	-0.54	-0.02	-8.38
-4.9751	0.09400	-1.18	-0.04	-14.91
-4.8897	0.11300	-0.41	-0.02	-6.15
-4.8172	0.13270	0.06	0.00	0.53
-4.7567	0.15160	0.52	0.02	3.76
-4.6530	0.18940	2.57	0.10	14.46
-4.5665	0.22710	5.06	0.19	26.21
-4.4918	0.26840	3.61	0.13	14.01
-4.4093	0.31220	2.93	0.09	29.27
-4.3344	0.35940	10.37	0.39	26.17
-4.2614	0.40650	13.25	0.40	32.67
-4.1295	0.50050	12.32	0.46	24.70
-4.0005	0.59260	7.95	0.40	13.53
-3.8604	0.68530	3.79	0.14	5.61
-3.6961	0.77280	1.38	0.05	1.82
-3.6040	0.81610	-1.02	-0.04	-1.28
-3.5020	0.85620	-2.60	-0.13	-4.29
-3.3972	0.89380	-9.25	-0.34	-12.63
-3.3010	0.91280	-5.08	-0.10	-5.68
-3.2299	0.93280	-0.38	-0.07	-10.98
-3.1589	0.94800	-11.15	-0.61	-12.00
-3.0903	0.95900	-12.17	-0.45	-13.04
-3.0297	0.96930	-13.19	-0.49	-14.10
-2.9793	0.98090	-18.60	-0.69	-19.62

SATS 4

AS= 0.073500

KS= 0.227310-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-5.8908	0.01940	12.03	0.68	1382.68
-5.3914	0.04850	4.89	0.35	159.46
-5.2242	0.06790	2.67	0.20	55.89
-5.0993	0.08730	2.61	0.19	38.79
-5.0097	0.10670	1.89	0.14	22.06
-4.9282	0.12610	3.95	0.29	36.81
-4.8753	0.14550	1.15	0.08	9.27
-4.8448	0.16970	-12.42	-0.91	-92.35
-4.7433	0.19400	4.73	0.35	26.87
-4.6461	0.24250	5.29	0.39	23.51
-4.5629	0.29090	6.16	0.45	22.46

-4.4537	0.36360	6.93	0.51	19.92
-4.3540	0.43620	7.32	0.54	17.40
-4.2289	0.53280	4.47	0.33	8.69
-4.0997	0.62920	0.28	0.02	0.46
-3.9601	0.72500	-7.54	-0.55	-10.86
-3.7767	0.81920	-9.07	-0.67	-11.52
-3.6607	0.86510	-9.48	-0.70	-11.38
-3.5245	0.90940	-11.81	-0.85	-13.26
-3.3573	0.95030	-14.25	-1.05	-15.60

SATS 5

AS= 0.14330

KS= -0.494590-02

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBFR-ZEXP	F*BTOT	F/ZBFR
-5.4218	0.04020	-21.34	-3.07	-50.32
-5.3138	0.06160	-21.76	-3.13	-44.56
-5.2393	0.07390	-21.47	-3.02	-374.13
-5.1515	0.08620	-18.89	-2.72	-261.22
-4.9950	0.12320	-12.00	-1.37	-112.36
-4.9201	0.14780	-9.20	-1.32	-64.29
-4.8320	0.18420	-4.84	-0.70	-26.19
-4.7577	0.22170	0.36	0.65	1.50
-4.7137	0.25870	-8.60	-1.24	-33.70
-4.5869	0.34490	-2.84	-0.61	-8.30
-4.4941	0.41880	-2.51	-0.36	-6.52
-4.4310	0.49260	-0.97	-0.14	-1.96
-4.2708	0.59080	0.72	0.10	1.20
-4.1216	0.68900	1.63	0.23	2.35
-4.0306	0.73700	2.54	0.51	4.74
-3.9216	0.78630	6.31	0.91	7.92
-3.7890	0.83430	8.18	1.16	9.65
-3.7070	0.85790	9.49	1.26	10.97
-3.6099	0.88100	10.93	1.57	12.18
-3.4916	0.90320	12.57	1.91	13.65
-3.3478	0.92370	13.04	2.01	14.70
-3.1739	0.94120	15.12	2.18	15.72
-2.9878	0.95410	15.59	2.24	16.20
-2.8999	0.95890	15.41	2.22	15.73
-2.8422	0.96520	11.67	1.68	11.39

SATS 6

AS= 0.208100

KS= -0.335980-02

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBFR-ZEXP	F*BTOT	F/ZBFR
-5.5535	0.03410	-12.49	-2.60	-500.36
-5.2334	0.06810	-5.69	-1.19	-86.59
-5.1468	0.08520	-2.29	-0.48	-26.56
-5.0795	0.10230	0.95	0.20	8.93
-4.9781	0.13640	6.65	1.38	45.45
-4.9118	0.17050	5.59	1.16	31.16
-4.8513	0.20460	6.95	1.45	32.33
-4.7482	0.27280	10.52	2.19	36.58
-4.6654	0.34100	8.24	1.71	23.37
-4.5885	0.40920	4.83	1.01	11.58
-4.5132	0.47740	0.49	0.10	1.02

375-MANUEL PAGE

-4.3966	0.57960	-7.54	-1.57	-13.11
-4.2565	0.68160	-10.60	-2.21	-15.72
-4.0737	0.78330	-13.99	-2.29	-14.17
-3.8962	0.85050	-7.34	-1.53	-8.67
-3.7762	0.88370	-5.06	-1.05	-5.74
-3.6283	0.91600	-4.31	-0.70	-4.71
-3.5243	0.93150	-2.13	-0.44	-2.28
-3.3959	0.94600	1.30	0.07	0.32
-3.2520	0.95900	1.53	0.29	1.38
-3.0843	0.96030	2.57	0.53	2.63
2.9197	0.97660	20.04	4.17	20.04

END OF INPUT DATA

TABLA - 36

RURIK=15

LOG K 1 = 5.0007 +- 0.0968
 LOG K 2 = 11.8630 +- 0.1022
 RURIK= 2

UTTAG

SATS 1

AS= 0.208100

KS= 0.642450-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.5711	0.04840	61.44	12.79	1347.51
-6.4646	0.06460	63.17	13.14	994.41
-6.2347	0.12910	64.12	13.34	497.14
-6.1614	0.16140	62.76	13.06	392.46
-6.0686	0.22600	45.26	9.42	218.63
-5.9480	0.32280	22.20	4.62	79.06
-5.8522	0.41970	-8.14	-1.69	-23.43
-5.7611	0.51650	-37.82	-7.87	-91.25
-5.6961	0.58110	-53.81	-11.20	-116.20
-5.6301	0.64560	-69.47	-14.46	-135.71
-5.5372	0.71020	-67.89	-14.13	-117.45
-5.4237	0.77480	-58.13	-12.10	-89.11
-5.2457	0.83920	-24.30	-5.06	-32.37
-5.0256	0.90380	0.62	0.13	0.74

SATS 2

AS= 0.143900

KS= 0.10962D-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.5828	0.04670	2.69	0.39	69.98
-6.4142	0.07000	4.44	0.64	69.94
-6.2998	0.09340	7.05	1.01	78.76
-6.2266	0.11670	5.50	0.79	49.43
-6.0890	0.17510	1.08	0.16	6.55
-5.9509	0.23340	15.75	2.27	66.11
-5.8142	0.32680	11.23	1.62	34.33
-5.7035	0.42020	-2.35	-0.34	-5.78
-5.5334	0.56030	-17.51	-2.52	-32.91
-5.3451	0.70030	-31.83	-4.58	-48.41
-5.1568	0.79360	-23.41	-3.37	-30.84
-4.8386	0.88680	-1.11	-0.16	-1.27
-3.6012	0.97470	28.48	4.10	28.71

SATS 3

AS= 0.073500

KS= -0.16140D-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.4986	0.04570	-21.41	-1.57	-529.61
-6.3982	0.06850	-31.37	-2.31	-588.98
-6.2014	0.09140	-15.39	-1.13	-167.05
-6.1030	0.11430	-9.43	-0.69	-77.95
-5.9649	0.16000	-0.86	-0.06	-4.88
-5.8135	0.22850	10.44	0.77	40.93
-5.6622	0.31990	17.35	1.28	49.10
-5.5450	0.41130	9.57	0.70	21.91
-5.4195	0.50230	8.87	0.65	16.82
-5.2908	0.59410	4.46	0.33	7.26
-5.1437	0.68540	1.19	0.09	1.70
-5.0582	0.73110	-0.31	-0.02	-0.41
-4.9539	0.77670	0.91	0.07	1.14
-4.8326	0.82220	0.55	0.04	0.66
-4.6667	0.86750	2.82	0.21	3.18
-4.4170	0.91230	5.70	0.42	6.10
-3.9508	0.95400	6.76	0.50	6.92
-3.4978	0.96550	10.15	0.75	10.23

SATS 4

AS= 0.037200

KS= -0.35591D-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.6002	0.02700	-34.90	-1.30	-1260.73
-6.4134	0.04500	-36.26	-1.35	-817.77
-6.2802	0.06200	-35.20	-1.31	-564.16
-6.1670	0.08100	-32.98	-1.23	-394.50
-6.0439	0.10750	-28.22	-1.05	-245.69
-5.9408	0.13440	-20.74	-0.77	-138.98
-5.8572	0.16130	-13.42	-0.50	-73.17
-5.7657	0.19720	-4.95	-0.18	-21.74

-5.4083	0.39490	26.30	0.98	57.57
-5.2794	0.48520	25.87	0.96	47.33
-5.1402	0.57530	26.43	0.98	41.47
-4.9923	0.66530	20.33	0.76	28.19
-4.8065	0.75450	15.30	0.57	19.00
-4.6996	0.79960	8.28	0.31	9.81
-4.6072	0.82610	9.26	0.34	10.64
-4.5048	0.85330	7.37	0.27	8.22
-4.3999	0.87760	4.16	0.15	4.54
-4.2274	0.90220	5.70	0.21	6.04
-4.0147	0.92400	5.30	0.20	5.50
-3.7455	0.93950	5.83	0.22	5.95
-3.6433	0.94040	8.90	0.33	9.03
-3.5444	0.94270	9.65	0.36	9.77

SATS 5

AS= 0.014450

KS= -0.36582D-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.3904	0.04610	-40.43	-0.58	-957.07
-6.1974	0.06920	-39.05	-0.56	-585.15
-6.0498	0.09230	-34.28	-0.50	-362.36
-5.9384	0.11530	-29.09	-0.42	-236.87
-5.8148	0.14990	-23.42	-0.34	-143.65
-5.6680	0.19610	-7.58	-0.11	-33.68
-5.5540	0.24220	5.58	0.08	19.62
-5.4360	0.29990	18.23	0.26	51.39
-5.3072	0.36910	32.94	0.48	75.09
-5.1549	0.48450	19.33	0.28	35.77
-5.0073	0.57220	25.08	0.36	39.57
-4.8511	0.66450	19.60	0.28	27.20
-4.7156	0.73230	14.62	0.21	18.66
-4.6094	0.77710	10.81	0.16	13.11
-4.4884	0.82040	6.02	0.09	6.98
-4.3329	0.86200	2.81	0.04	3.12
-4.1346	0.89940	-0.04	-0.00	-0.04
-3.9473	0.92060	0.56	0.01	0.58
-3.7419	0.93210	4.70	0.07	4.83
-3.5494	0.93260	13.62	0.20	13.86

SATS 6

AS= 0.007790

KS= -0.49149D-01

F=1000*

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.6009	0.00860	-32.59	-0.25	-1295.74
-6.4004	0.02560	-34.84	-0.27	-873.11
-6.1928	0.05130	-36.23	-0.28	-564.04
-5.9938	0.08560	-33.93	-0.26	-336.60
-5.8133	0.12840	-27.33	-0.21	-181.92
-5.6746	0.16270	-10.26	-0.08	-50.88
-5.5113	0.23370	-4.13	-0.03	-14.82
-5.3434	0.31930	6.68	0.05	17.80
-5.1962	0.40410	15.45	0.12	32.96

123-MANUEL	PAGE	9		
-5.0594	0.48840	19.32	0.15	34.69
-4.9250	0.57190	17.94	0.14	28.07
-4.7825	0.65500	12.52	0.10	17.47
-4.6230	0.73720	2.92	0.02	3.70
-4.4272	0.81590	-7.67	-0.06	-8.94
-4.1650	0.88440	-15.48	-0.12	-16.86
-3.3715	0.86300	73.98	0.58	75.02
-3.2733	0.88610	53.66	0.42	54.26

SATS 7

AS= 0.001400

KS= -0.505530-01

LOGA	Z EXP	ZBER-ZEXP	F*BTOT	F/ZBER
-6.0807	0.05720	-29.86	-0.04	-383.28
-5.6691	0.14290	-11.61	-0.02	-63.84
-5.4967	0.19960	0.61	0.00	2.45
-5.3579	0.25600	11.39	0.02	35.82
-5.3033	0.31380	-17.43	-0.02	-50.25
-5.1890	0.36950	-8.79	-0.01	-21.37
-5.0876	0.42470	-4.12	-0.01	-8.75
-4.9429	0.50580	1.16	0.00	2.07
-4.8048	0.58450	1.62	0.00	2.55
-4.6641	0.65900	0.50	0.00	0.70
-4.5142	0.72660	0.20	0.00	0.26
-4.3531	0.78270	2.83	0.00	3.39
-4.1300	0.83030	14.93	0.02	16.66
-3.9266	0.84330	38.56	0.05	41.36

END OF INPUT DATA

TABLA 37

THA-CLH	Metodo Alternativo	Normalizacion	Computacion
Especies	(1,1)	(1,1)	(1,1)
	(2,2)	(2,2)	(2,2)
			(5,5)
25°C.			
Log β_1	5.85	3.68	3.80 ± 0.040
Log β_2	11.80	9.35	9.38 ± 0.054
Log β_5			11.103 ± 0.180

THA-NO ₃ H			
Especies	(1,1)	(1,1)	
	(2,2)	(2,2)	
25°C.			
Log β_1	4.82	5.001 ± 0.096	
Log β_2	11.82	11.863 ± 0.102	

■ Cálculo de las concentraciones de equilibrio.- Distribución de complejos:

Con objeto de estudiar la distribución de la amina entre diferentes - complejos, se ha representado la fracción α_{pq} frente $-\log h$ Fig. 6 (17 y 18)

Por definición.

$$\alpha_{pq} = \frac{q \text{ (THA - ClH)}}{\text{THA} + q \text{ (TLA HCl)}_n}$$

En la figura 17 α_{pq} representa frente $-\log h$ para valores diferentes de concentración de THA.

En la figura 18 α_{pq} se representa frente B (conc. de THA) a $p^H = 2$

Las gráficas se han calculado utilizando un programa HALTAFALL (13)

Este programa partiendo de las ecuaciones (1), (2) y (3) y conocidas las constantes de los diferentes complejos en solución, puede calcular fácilmente a, b y $C_i = K_i a^i b^i$, por consiguiente una vez hecho esto, el cálculo de α_{pq} es cosa trivial.

En la tabla 38 se dan detalles de los datos de salida,

3 LOSTA

6.368	3	1.00	1.00
2.454	9	2.00	2.00
1.267	25	5.00	5.00

O FASTA

TABLA 38

TOT 2= 7.8000' -3

LOG A	1(T-A)/T0	12	A/TOT	2	PC/TOT	12	PC/TOT	22	PC/TOT	32
-6.000000	0.0063648		0.9935134		0.0063270		0.0000378		0.0000000	
-5.750000	0.0113144		0.9886487		0.0111961		0.0001183		0.0000000	
-5.500000	0.0201001		0.9798504		0.0197326		0.0003676		0.0000000	
-5.250000	0.0356591		0.9643086		0.0345334		0.0011257		0.0000000	
-5.000000	0.0630299		0.9369695		0.0596690		0.0033609		0.0000000	
-4.750000	0.1103332		0.8896646		0.1007511		0.0095819		0.0000002	
-4.500000	0.1886067		0.8113911		0.1634006		0.0252034		0.0000026	
-4.250000	0.3065629		0.6934349		0.2483300		0.0582117		0.0000211	
-4.000000	0.4578672		0.5421290		0.3452440		0.1125134		0.0001098	
-3.750000	0.6152009		0.3847147		0.4356747		0.1791747		0.0003515	
-3.500000	0.7486751		0.2513242		0.5061250		0.2418064		0.0007437	
-3.250000	0.8452458		0.1547477		0.5541759		0.2898995		0.0011704	
-3.000000	0.9082320		0.0917613		0.5843633		0.3223428		0.0015259	
-2.750000	0.9468022		0.0531971		0.6024359		0.3425894		0.0017769	
-2.500000	0.9695567		0.0304374		0.6129580		0.3546611		0.0019376	
-2.250000	0.9827075		0.0172347		0.6189932		0.3616794		0.0020349	
-2.000000	0.9902187		0.0097738		0.6224254		0.3657015		0.0020919	
-1.750000	0.9944800		0.0055134		0.6243678		0.3679875		0.0021248	
-1.500000	0.9968883		0.0031058		0.6254640		0.3692808		0.0021435	
-1.250000	0.9982464		0.0017483		0.6260817		0.3700106		0.0021541	

TOT 2= 1.4400' -2

LOG A	1(T-A)/T0	12	A/TOT	2	PC/TOT	12	PC/TOT	22	PC/TOT	32
-6.000000	0.0063971		0.9935600		0.0063273		0.0000698		0.0000000	
-5.750000	0.0114133		0.9885490		0.0111949		0.0002184		0.0000000	
-5.500000	0.0204046		0.9795457		0.0197264		0.0006781		0.0000000	
-5.250000	0.0365751		0.9633965		0.0345008		0.0020743		0.0000000	
-5.000000	0.0656708		0.9343284		0.0595008		0.0061697		0.0000002	
-4.750000	0.1173605		0.8825800		0.0999488		0.0174091		0.0000026	
-4.500000	0.2048444		0.7951554		0.1601310		0.0446860		0.0000274	
-4.250000	0.3363092		0.6636720		0.2376714		0.0984405		0.0001973	
-4.000000	0.4982786		0.5017173		0.3195087		0.1779038		0.0008662	
-3.750000	0.6560998		0.3438981		0.3894514		0.2643179		0.0023305	
-3.500000	0.7815327		0.2184615		0.4399450		0.3373004		0.0042472	
-3.250000	0.8680247		0.1319748		0.4726225		0.3892681		0.0061341	
-3.000000	0.9226614		0.0773319		0.4924728		0.4226535		0.0075352	
-2.750000	0.9554798		0.0445157		0.5041230		0.4428871		0.0084696	
-2.500000	0.9746242		0.0253660		0.5108286		0.4547475		0.0090481	
-2.250000	0.9856184		0.0143710		0.5146500		0.4615768		0.0093916	
-2.000000	0.9918750		0.0081154		0.5168152		0.4654689		0.0095909	
-1.750000	0.9954171		0.0045744		0.5180381		0.4676741		0.0097049	
-1.500000	0.9974165		0.0025753		0.5187274		0.4689195		0.0097696	
-1.250000	0.9985433		0.0014496		0.5191155		0.4696216		0.0098062	

TOT 2= 3.7200' -2

LOG A	1(T-A)/T0	12	A/TOT	2	PC/TOT	12	PC/TOT	22	PC/TOT	32
-6.000000	0.0065071		0.9934919		0.0063269		0.0001802		0.0000000	
-5.750000	0.0117554		0.9882445		0.0111915		0.0005639		0.0000000	
-5.500000	0.0214546		0.9785452		0.0197063		0.0017483		0.0000000	
-5.250000	0.0397135		0.9602753		0.0343890		0.0053240		0.0000000	
-5.000000	0.0745778		0.9254204		0.0589335		0.0156360		0.0000000	

-4.7500000	0.1401603	0.8598382	0.0973734	0.0426856	0.0001014
-4.5000000	0.2531317	0.7468457	0.1504023	0.1018379	0.0008916
-4.2500000	0.4134358	0.5865590	0.2100561	0.1986419	0.0047378
-4.0000000	0.5876033	0.4123927	0.2626241	0.3105056	0.0144736
-3.7500000	0.7347728	0.2652155	0.3003464	0.4061115	0.0243149
-3.5000000	0.8389975	0.1610001	0.3242274	0.4732602	0.0415100
-3.2500000	0.9054818	0.0945022	0.3384275	0.5156224	0.0514318
-3.0000000	0.9455596	0.0544317	0.3466372	0.5409422	0.0579802
-2.7500000	0.9689568	0.0310223	0.3513154	0.5556417	0.0619997
-2.5000000	0.9824003	0.0175768	0.3539665	0.5640592	0.0643746
-2.2500000	0.9900530	0.0099259	0.3554638	0.5688415	0.0657477
-2.0000000	0.9943863	0.0055950	0.3563079	0.5715463	0.0665321
-1.7500000	0.9968326	0.0031505	0.3567833	0.5730723	0.0669770
-1.5000000	0.9982113	0.0017730	0.3570508	0.5739320	0.0672295
-1.2500000	0.9989876	0.0009974	0.3572013	0.5744159	0.0673703

TOT 2= 7.3500 -2

LOG A	(T-A)/T0 12	A/TOT 2	PC/TOT 12	PC/TOT 22	PC/TOT 32
-6.0000000	0.0066817	0.9331173	0.0063257	0.0003559	0.0000000
-5.7500000	0.0122982	0.9877015	0.0111853	0.0011129	0.0000000
-5.5000000	0.0231159	0.9768339	0.0196728	0.0034425	0.0000005
-5.2500000	0.0446334	0.9553665	0.0342132	0.0104119	0.0000033
-5.0000000	0.0881764	0.9113208	0.0580675	0.0299924	0.0001166
-4.7500000	0.1729586	0.8270402	0.0936591	0.0780270	0.0012724
-4.5000000	0.3155972	0.6344112	0.1378290	0.1689764	0.0087818
-4.2500000	0.4988449	0.5011503	0.1794699	0.2865021	0.0328730
-4.0000000	0.6710520	0.3239479	0.2094839	0.3903428	0.0712253
-3.7500000	0.7987217	0.2012771	0.2279387	0.4621477	0.1086353
-3.5000000	0.8815182	0.1134803	0.2385995	0.5063885	0.1365302
-3.2500000	0.9316872	0.0683126	0.2446381	0.5323449	0.1547041
-3.0000000	0.9510496	0.0389490	0.2480391	0.5472494	0.1657610
-2.7500000	0.9779264	0.0220716	0.2499520	0.5557225	0.1722519
-2.5000000	0.9875327	0.0124552	0.2510275	0.5605153	0.1759899
-2.2500000	0.9929715	0.0070266	0.2516322	0.5632192	0.1781200
-2.0000000	0.9960415	0.0039567	0.2519723	0.5647424	0.1793268
-1.7500000	0.9977716	0.0022267	0.2521635	0.5655999	0.1800082
-1.5000000	0.9987456	0.0012527	0.2522710	0.5660823	0.1803923
-1.2500000	0.9992937	0.0007046	0.2523315	0.5663537	0.1806086

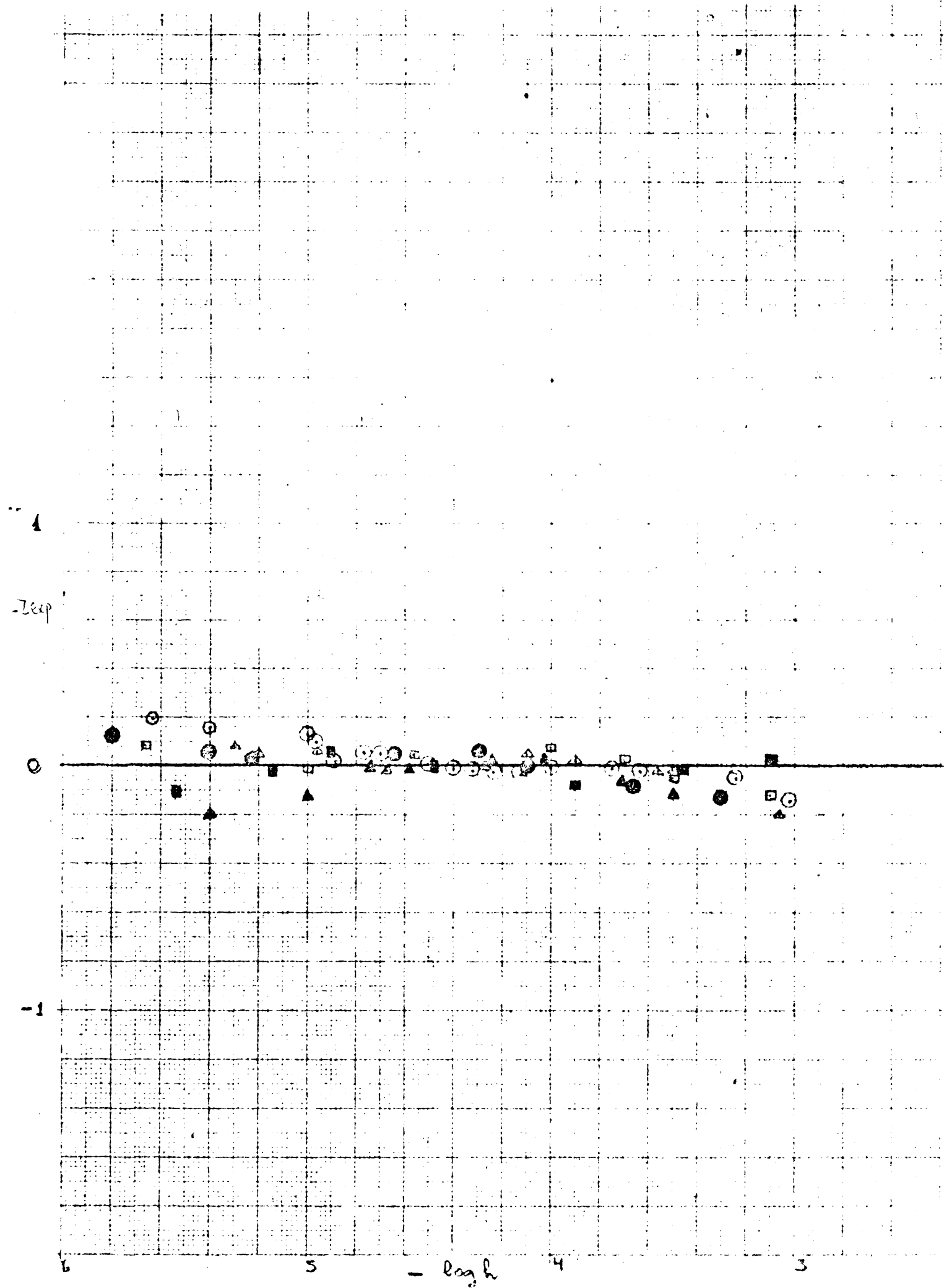
TOT 2= 1.4393 -1

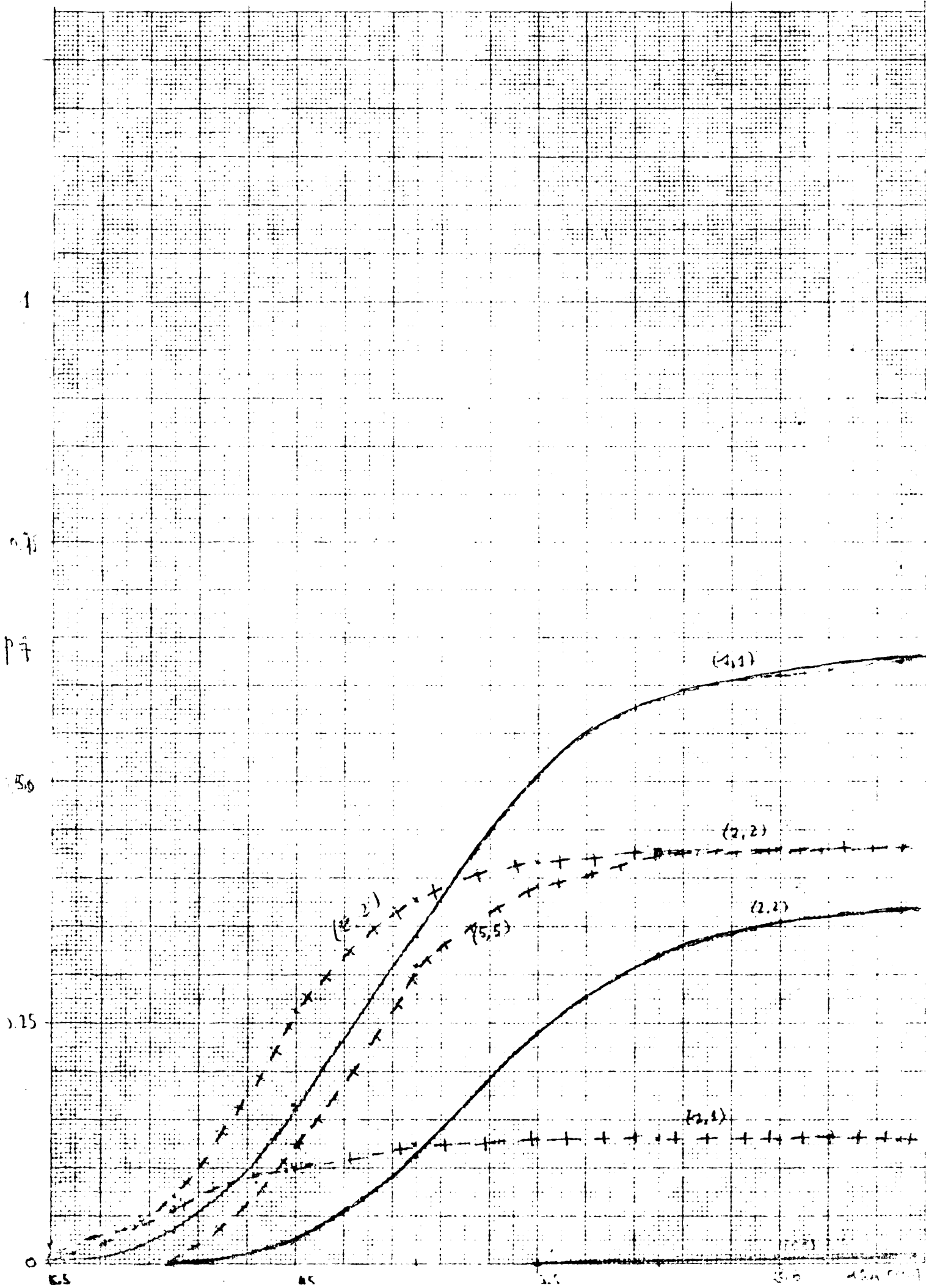
LOG A	(T-A)/T0 12	A/TOT 2	PC/TOT 12	PC/TOT 22	PC/TOT 32
-6.0000000	0.0070201	0.9929795	0.0063236	0.0006965	0.0000000
-5.7500000	0.0133485	0.9866513	0.0111734	0.0021746	0.0000005
-5.5000000	0.0263132	0.9736865	0.0196084	0.0066972	0.0000005
-5.2500000	0.0539858	0.9460135	0.0338782	0.0199917	0.0001159
-5.0000000	0.1134659	0.8865338	0.0564571	0.0555196	0.0014891
-4.7500000	0.2317736	0.7682261	0.0869987	0.1318360	0.0129490
-4.5000000	0.4163749	0.5836250	0.1175323	0.2406155	0.0582170
-4.2500000	0.6115247	0.3884740	0.1391187	0.3371163	0.1352846
-4.0000000	0.7617159	0.2382817	0.1517449	0.4010857	0.2088953
-3.7500000	0.8597965	0.1402001	0.1587712	0.4390888	0.2619365
-3.5000000	0.9192255	0.0807738	0.1626650	0.4608899	0.2956706
-3.2500000	0.9539694	0.0460274	0.1648314	0.4732477	0.3158903
-3.0000000	0.9739223	0.0260731	0.1660416	0.4802225	0.3276583
-2.7500000	0.9852735	0.0147219	0.1667195	0.4841519	0.3344022
-2.5000000	0.9916980	0.0082976	0.1670999	0.4863637	0.3382345
-2.2500000	0.9953239	0.0046721	0.1673135	0.4876081	0.3404022
-2.0000000	0.9973670	0.0026292	0.1674336	0.4883081	0.3416252
-1.7500000	0.9985172	0.0014791	0.1675011	0.4887019	0.3423143
-1.5000000	0.9991644	0.0008319	0.1675390	0.4889233	0.3427021

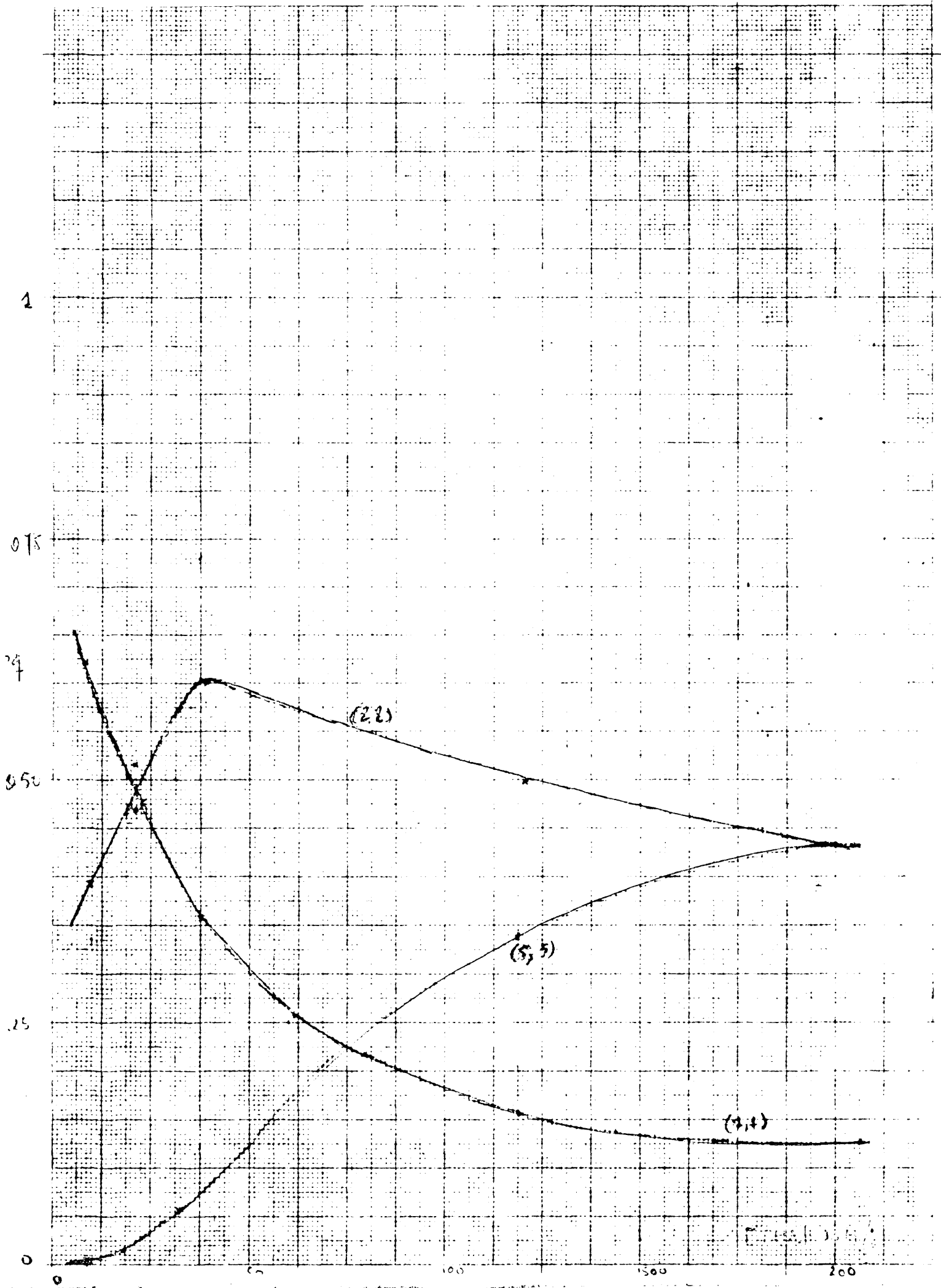
-1.2500000	0.9995285	0.0004679	0.1675603	0.4890478	0.3429204
------------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

TOT 2= 2.0814⁰ -1

LOG A	1(T-A)/T0 12	A/TOT 2	PC/TOT 12	PC/TOT 22	PC/TOT 32
-6.0000000	0.0073284	0.9926708	0.0063216	0.0010066	0.0000001
-5.7500000	0.0143033	0.9856366	0.0111626	0.0031387	0.0000020
-5.5000000	0.0292099	0.9707898	0.0195501	0.0096274	0.0000324
-5.2500000	0.0624545	0.9375439	0.0335749	0.0283951	0.0004844
-5.0000000	0.1367896	0.8632066	0.0549716	0.0761184	0.005699
-4.7500000	0.2853430	0.7146543	0.0809319	0.1649879	0.039423
-4.5000000	0.4923316	0.5076579	0.1022358	0.2632810	0.126814
-4.2500000	0.6785339	0.3214646	0.1151215	0.3338307	0.229581
-4.0000000	0.8080832	0.1919153	0.1222174	0.3762524	0.309613
-3.7500000	0.8886498	0.1113501	0.1260998	0.4005360	0.3620140
-3.5000000	0.9363156	0.0636303	0.1282414	0.4142569	0.393818
-3.2500000	0.9638572	0.0361425	0.1294320	0.4219842	0.412441
-3.0000000	0.9735708	0.0204283	0.1300968	0.4263306	0.423143
-2.7500000	0.9884788	0.0115209	0.1304692	0.4287749	0.429234
-2.5000000	0.9935106	0.0064890	0.1306782	0.4301494	0.432683
-2.2500000	0.9963473	0.0036523	0.1307956	0.4309224	0.434629
-2.0000000	0.9979448	0.0020547	0.1308615	0.4313571	0.435726
-1.7500000	0.9998438	0.0011559	0.1308986	0.4316015	0.436343
-1.5000000	0.9999496	0.0006501	0.1309194	0.4317389	0.436691
-1.2500000	0.99996340	0.0003656	0.1309311	0.4318162	0.436886







COMENTARIOS

Al estudiar el sistema THA-HCl podemos ver que los valores \bar{p} y \bar{q} , están situados a lo largo de la línea $\bar{p} = \bar{q}$ y que nunca exceden el valor $\bar{p} = \bar{q} = 2.3$. Esto nos hace pensar que nuestro sistema puede ser descrito considerando, que el proceso de extracción de HCl , lleva consigo la formación de las especies $(1,1)$ y $(2,2)$ únicamente.

Si estudiamos detalladamente los mapas normalizados, podemos ver que el ajuste de los datos experimentales en modelos teóricos, suponiendo la formación de las especies monomera y dimer, aunque aceptable, no es óptimo. Sin embargo el valor de las constantes halladas por este método difiere poco del de las constantes calculadas con LETAGROP.

	Mapas Normalizados	LETAGROP
$\text{Log } \beta_1$	3.68	3.86 ± 0.04
$\text{Log } \beta_2$	9.35	9.39 ± 0.05

Esto se debe a que las constantes han sido leídas en zonas donde Z era menor o igual a 0.7. Para valores mayores de Z , el ajuste de los datos experimentales es cuestionable. Por ello y con objeto de obtener una respuesta al porque de la pobreza en el ajuste, se ha hecho una investigación exhaustiva utilizando Letagrop.

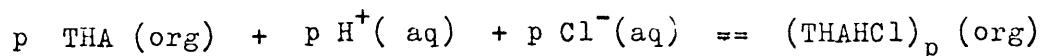
Si suponemos que en solución solo existan las especies $(1,1)$ y $(2,2)$ obtenemos un mínimo $U_0 = 0.3872 \cdot 10^{-1}$ y $\bar{g}(z) = 0.016$. Este valor representa 1.6% de error en Z . Al tratar de corregir la desviación antes observada se ha pensado que otras especies podrían existir en solución? En efecto al introducir nuevas especies se observa una disminución del mínimo U_0 . Este se convierte en mínimo absoluto para la combinación $(1,1)$ $(2,2)$ y $(5,5)$. En este caso $U_0 = 0.012 \cdot 10^{-1}$ y $\bar{g}(z) = 0.09$. Esto representa un mínimo 38 veces menor y una mejora del error en Z de 0.7%.

Por consiguiente, podemos decir que la formación de las especies $(1,1)$, $(2,2)$ y $(5,5)$ en fase orgánica representa, dentro de un error menor del 1%, el mejor ajuste de nuestros datos experimentales.

En el caso del sistema $\text{THA}-\text{NO}_2\text{H}$, se observa el mismo fenómeno que en caso anterior. Muchos autores proponen que estos sistemas están altamente asociados y algunos dan números de agregación que llegan a cien. El autor ha ~~autor~~ ha tratado de identificar esos agregados haciendo un costoso y exhaustivo cálculo con Letagrop, y se puede decir que, admitiendo un 1% de error, la combinación de complejos (1,1) y (2,2) puede explicar los datos experimentales. La inclusión de nuevas especies no ~~se~~ produce ninguna mejora en la descripción del sistema y por lo tanto no han sido consideradas como especies existentes definitivamente.

Las siguientes conclusiones se pueden derivar de nuestro trabajo:

- 1) El metodo de obtencion de las sales THAHCl y TOAHCl en estado de gran pureza analitica puede considerarse idoneo y conduce a resultados mas satisfactorios que cualquiera de los metodos standards descritos en la literatura.
- 2) Se ha demostrado que la protonacion de una amina en dos fases se puede llevar a una concentracion limite 0.001 M. utilizando como agente valorante ion hidrogeno procedente de la oxidacion electrolitica del agua.
- 3) Se ha comprobado que usando medio ionico (nitato de sodio y cloruro de litio 1 M.) el coeficiente de actividad del ion hidrogeno en solucion acuosa se puede considerar constante.
- 4) La hipotesis de considerar los coeficientes de actividad de las especies formadas en la fase organica constantes e igual a la unidad conduce a resultados que dentro de ciertos limites se pueden considerar aceptables.
- 5) La asociacion de aminas terciarias de cadena larga con acidos inorganicos se puede considerar como un proceso en dos fases descrito por la siguiente ecuacion:



siendo $p = 1, 2, \text{ y } 5$.

- 6) La asociacion se explica considerando la formacion de pares ionicos en solucion bencenica. La intensidad de la asociacion viene descrita cuantitativamente por la siguientes constantes:

Sistema THA-HCl

$$\log K_1 = 3.8039 \pm 0.04$$

$$\log K_2 = 9.3897 \pm 0.05$$

$$\log K_5 = 25.1034 \pm 0.178$$

Sistema THA-NO₃H

$$\log K_1 = 4.8096 \pm 0.08$$

$$\log K_2 = 11.9496 \pm 0.07$$

Tablas de Valores (\mathbf{V},E)

		$\left(\frac{1}{6} \frac{1}{6} \right)$		ClH = 0.0107 M: 9/7//70	$\phi_{ClLi} = 50 \text{ mL}$
					$v_{THA} = 15 \text{ ml}$
V_{ClH}	Emv				
0	106.30				
0.15	134.05				
0.25	145.27				
0.4	158.02				
0.6	170.43				
0.8	178.52				
1	184.72				
1.2	189.78				
1.45	195.79				
1.65	199.52				
1.85	202.88				
2.15	207.34				
2.50	211.93				
3	217.62				
3.50	222.68				
4	227.17				
4.5	231.42				
5	235.34				
5.5	239.20				
6	242.92				
6.5	246.45				
7	249.79				
8	256.53				
9	263.03				
10	269.41				

V
CLH

Emv

11 275.70

12 281.43

13 286.61

14 291.17

15 295.29

16 298.86

TABLA 8.- THA en (C_6H_6)0.50%- Valores (V,E) $E_0 = 47825$ $j = -0.057$ Aclaración THA (C_6H_6) ClH 0.010 M ClLi 50 ml

2/7/60

VClH	Emv
0.25	125.52
0.50	144.09
0.75	155.23
1	164.14
1.25	171.09
1.50	176.68
2	184.79
2.5	191.35
3	197.13
3.5	201.96
4.5	209.64
5.5.	216.01
6.5	221.43+
7.5	226.36
8.5	230.98
9.5	235.30
10.5	139.02
11.5	243.07
12.5	247.11
14.	253.05
15	257.20
16.5	263.44

THA 0 50 %

V_{ClH}

Env.

17.5	267.58
18.5	271.84
19.5	276.07
20.5	280.11
21.5	283.95
22.5	287.66
23.5	291.07
24.5	294.30
25.5	297.24

TABLA 9.- THA en (C_6H_6) 1.25%.- Valores (V,E).- 17/7/63

Valoración THA en (C_6H_6) con ClH $\text{ClH} = \underline{\underline{0.0107M}}$. .15/7/70

V_{ClH}	Env.
1	141.24
2	159.17
3	170.28
4	177.22
5	183.35
6	188.46
7	192.69
8	196.27
10	202.40
12	207.52
14	211.94

Cambio	Acido a	$\text{ClH} = 0.1074$
0.25	216.82	
0.50	221.25	
0.75	225.57	
1.25	233.37	
1.75	241.00	
2.25	249.29	
2.75	259.01	
3	264.46	
3.25	270.47	
3.50	276.67	

Cambio a	ClH	0.0107
2	282.35	
3.5	286.56+	
5	290.75	
6.5	294.64	
8	298.36	
9.5	301.77	
	—	

TABLA 11.-

THA 5% .-

Valores (V,E)

$$E_o = 476.56 -$$

$$-j = 0.0.60$$

28/7/70

Valoración V_{ClH}	THA C_6H_6 - Emv	5%	$NiClH = 0.1066 M$
1	154.88		
1.25	161.27		
1.50	166.57		
1.75	170.87		
2.50	180.13		
3	184.56		
3.75	189.77		
4.50	194.17		
5.25	196.77		
7	204.27		
8.50	209.77		
10	215.27		
12	222.97		
14	231.80		
15	237.18		
16	243.63		
17	251.47		
17.50	256.32		
18	262.07		
18.50	264.07		
19	277.57		
19.50	287.86		
20	298.87		
20.25	304.07		
20.50	307.48		

TABLA 12.- THA. 75% - Valores (V ,E)-

29/7/70

Valoración THA en (C_6H_6) 75%

V_{ClH}	EmV	M= 0.1066 M
1	147.03	
2	163.97	
2.50	171.09	
3	175.07	
4	131.07	
5	184.99	
6	188.57	
8	194.67	
10	199.57	
12	204.12	
14	208.57	
17	215.47	
20	223.76	
23	234.59	
25	245.07	
26	252.17	
27	260.92	
27,5	267.07	
28	274.67	
28.5	283.18	
29	293.10	
29,5	302.84	

1
TABLA 13.- THA - NO₃H - 7.5% - Valores (V,E).- 3

THA -NO₃ 7.5% en benceno NO₃H = 0.1008 M

V NO ₃ H	-EmV
1-50	391.19
2	384.89
3	376.65
4	371.29
5	366.95
7	361.46
10	354.33
13	348.66
16	343.27
18	339.43
20	335.52
22	330.03
24	323.32
26.25	312.78
28	299.76

TABLA 14.-

THA - NO₃H 5%- ~~N₃ = 0.1008~~ -

Valores (V,E.)

THA. NO ₃ H	5% . Valores (V,E)	25/8/70
V	E	NO ₃ H = 0.1008 M
1	392.74	
1.50	382.77	
2	376.00	
2.50	361.67	
3.5	363.53	
5	355.36	
7	347.27	
9	340.72	
12	330.66	
15	319.52	
17	308.38	
19	289.56	
21.05	216.36	
21.55	182.02	
22.05	165.	

TABLA 15.-

THA - NO₃H. 2.5% - NO₃H = 01008 M- Valores (V,E)

THA (C ₆ H ₆) - NO ₃ H		NO ₃ H = 0. 1008 M.	
V	E	2.5%	31/8/70
0.5	388.50		
0.75	578.50		
1	370.92		
1.25	365.10		
1.75	356.93		
2.50	347.97		
3.50	339.02		
4.50	332.09		
5.50	324.66		
6.50	317.05		
7.50	308.35		
8	303.29		
8.50	297.12		
9	289.84		
9.5	280.13		
10	265.36		
10.5	237.78		
10.75	210.98		

TABLA 16.- Valores (V,E).- THA. -NO₃H - 1.25% -

THA a NO₃H

1.25%

M.4/9/70

NO₃H = 0.0100 M

V
NO₃H

Emv

1.5	395.17
2.5	384.12
3.50	376.24
4.50	369.54
6	362.26
7.5	356.16
9	351.22
11	345.80
14	339.05

Cambio	Acido nitrico	0'1008
0.4	331.17	
0.8	324.66	
1.3	316.92	
1.8	308.80	
2.3	300.05	
2.8	289.06	
3.05	282.56	
3.20	277.27	

CAMBIO ACIDO a NO ₃ H 0.0100	
1.5	271.21
3	263.82

1-
 V_{NO_3H}

-Emv.

Cambio Acido a NO_3H 0.0100

4.5	254.80
6	242.22
7.5	226.29
8	220.29
8.5	214.40
9	209.15
9.5	204.34

TABLA 17.- THA - NO₃H 0.5% Valores (V,E)

THA -NO₃H 0:5% NO₃H 0.01

V
NO₃H ml. -EmV

1	383.18
1.5	371.60
2	363.03
2.5	356.44
3.25	349.13
4.25	340.44
5.25	333.70
6.50	326.72
8	319.10
10.5	310.09
12.5	301.36
14.5	292.12
16	284.10
17	277.82
18	270.66
19	261.46
20	249.73
20.75	238.65
21.50	226.50
22.25	215.11
23	206.12
23.5	201.08
24	196.79
24.5	193.05
25	189.77

TABLA 18.- THA.- NO₃H. Valores (V,E) 0.25 %

THA -NO₃H 0.25% NO₃H 0.0100 M

^V NO ₃ H ml	-EmV
0.1	396.12
0.3	384.86
0.6	371.97
1	360.21
1.5	349.53
2	341.32
2.75	331.66
3.75	321.73
4.75	313.02
5.75	304.93
6.75	296.98
7.7	288.55
8.75	279.11
9.75	267.53
10.75	257.02
11.75	231.04
12.75	216.16
13.25	205.08
13.75	199.27
15.75	190.48
15.75	184.01

Tablas da Valores ($Z, -\log h$)

TABLA 19.- Calculo de valores (ZAlg h) TMA en C_6H_6 -0.25% + $E_o = 478.52$

$$j = -0.050$$

$$TMA \ 0.25\% \text{ en } CH_6 \text{ con } ClH = 0.010 + M \quad So = 0.1168 \ M$$

$$So = 0.1168$$

$$E_o = 478.52$$

$$j = 0.050$$

V_{ClH}	EmV	-Lih	h	h^2_{H+}	$V_T h$	$\frac{n_H^2 - V_T h}{h^2_{H+} - V_T h}$	Z
0	106.30	6.29789					
0.5	134.05	5.82367		0.00161			
0.25	145.27	5.6333	$2.377 \cdot 10^6$	0.00268	0.0001194	0.002560	0.0219
0.40	158.02	5.4178	3.822 "	0.00428	0.0001926	0.004087	0.0350
0.60	170.43	5.2080	6.195 "	0.00642	0.0003125	0.006107	0.0523
0.80	178.52	5.0712	8.488 "	0.00856	0.0004312	0.008128	0.0696
1	184.72	4.9664	1.080 "	0.0107	0.0005508	0.010149	0.0869
1.20	189.78	4.8809	1.315 "	0.01284	0.0006723	0.012773	0.1094
1.45	195.79	4.7793	1663 "	0.01552	0.0008556	0.01466	0.1255
1.65	199.52	4.7163	1922 "	0.01766	0.0009927	0.016667	0.1427
1.85	202.88	4.6595	2.190 "	0.0198	0.0011355	0.01866	0.1598
2.15	207.34	4.5841	2.606 "	0.02301	0.001359	0.02165	0.1854
2.50	211.93	4.5065	3.116 "	0.02675	0.0016359	0.02511	0.2150
3	217.62	4.4103	3.888 "	0.03210	0.0020606	0.03004	0.2572
3.50	222.68	4.3248	4.734 "	0.03745	0.0025327	0.03492	0.2990
4	227.17	4.2489	5.638 "	0.04280	0.0030445	0.039758	0.3404
4.5	231.42	4.1770	6.653 "	0.04815	0.0036259	0.04452	0.3812
5	235.35	4.1108	7.749 "	0.05350	0.004262	0.049238	0.4216
5.5	239.20	4.0455	9.006 "	0.05885	0.0049983	0.05385	0.4610
6	242.92	3.9826	$10.1041 \cdot 10^4$	0.06420	0.0058296	0.05837	0.49974
6.5	246.45	3.9230-	1.194 "	0.06955	0.0067461	0.062804	0.3377

V_{ClH}	E	$-Log\ h$	h	$h^2_{H^+}$	V_{Th}	$h^2_{H-} V_{Th}$	Z
7	249.79	,8665	$1.360 \cdot 10^4$	0.0749	0.007752	0.06715	0.5749
8	258.53	3.7526	1.768 "	0.0856	0.01025	0.07535	0.6451
9	263.63	3.6427	2.277 "	0.0963	0.01343	0.08287	0.7095
10	269.41	3.5747	2.919 "	0.1000	0.01751	0.08949	0.7662
11	275.70	3.4282	3.731 "	0.1170	0.02276	0.09424	0.8068
12	281.43	3.3313	4.664 "	0.1284	0.02892	0.09948	0.8517
13	286.61	3.2426	5.707 "	0.1391	0.05595	0.10315	0.8831
14	291.17	3.1665	6.816 "	0.1498	0.0436	0.10620	0.9092
15	295.29	3.0967	8.004 "	0.1605	0.05203	0.10847	0.9287
16	298.86	3.0363	9.200 "	0.1712	0.060727 0.06072	0.11050	0.9461

Calculo (Z-lgH) THA en C_6H_6 0.50% ClH = 0.0107 M So= 0.2167

EO = 47825

Ej = 0.057

V_{ClH}^{ml}	E	-log h	h	N^2_H	V_T^h	$h^2 - V_T^h$	Z
0.25	125.52	5.9026					
0.50	144.09	5.6487	$2.245 \cdot 10^6$	0.053.50	0.0001134	0.053386	0.0246
0.75	155.23	5.4604	3.464 "	0.008025	0.0001758	0.007849	0.0362
1	164.14	5.3098	4.901 "	0.0107	0.0002500	0.01045	0.0482
1,25	171.08	5.1925	6.342 "	0.01375	0.0003250	0.013050	0.0602
1.50	176.68	5.0978	7.984 "	0.01605	0.0004112	0.05639	0.0722
1.75	181.25	5.0205	$9.540 \cdot 10^6$	0.018725	0.0004937	0.018231	0.0841
2	184.19	4.9607	1.095 "	0.02140	0.0005694	0.020830	0.0961
2.5	191.35	4.8498	1.413 "	0.02675	0.0004418	0.02601	0.1200
3	197.13	4.7521	1.770 "	0.03210	0.0009381	0.031162	0.1438
3.5	201.96	4.6705	2.136 "	0.03745	0.0011428	0.036307	0.1675
4	209.64	4.5406	2.880 "	0.04815	0.0015696	0.046580	0.2150
5.5.	245.01	4.4330	3.690 "	0.05885	0.002048	0.05680	0.2621
6.5	221.43	4.3413	4.558 "	0.06955	0.002575	0.066975	0.3051
7.5	226.36	4.2580	5.521 "	0.08025	0.0031746	0.077075	0.3557
8.5	230.98	4.1799	6.609 "	0.09095	0.0038663	0.087084	0.4019
9.5	235.30	4.1069	7.819 "	0.10165	0.0046523	0.096998	0.4476
10.5	239.02	4.0410	$9.037 \cdot 10^5$	0.11235	0.0054674	0.10688	0.4932
11.5	243.07	3.9755	$1.058 \cdot 10^4$	0.12305	0.0065067	0.11654	0.5378
12,5	247.11	3.9072	1.238 "	0.13375	0.0077375	0.12601	0.5815
14	253.05	3.8068	1.570 "	0.14980	0.009984	0.13982	0.6452
15	257.20	3.7368	1.833 "	0.16050	0.011915	0.148585	0.6857
15.5	263.44	3.6312	2.338 "	0.17655	0.015548	0.16100	0.7430
17.5	267.58	3.5607	2.730 "	0.18725	0.018562	0.16869	0.7784

V_{ClH} ml	E	$-\log h$	h	N_H^2	$V_T h$	$h^2 - V_{TT} h$	Z
18.50	271.82	3.4892	3.242.10 ⁴	0.19795	0.022207	0.17574	0.8110
19.50	276.07	3.4173	3.826 "	0.20865	0.026590	0.18206	0.8401
20.50	280.11	3.2490	4.478 "	0.21935	0.031569	0.18778	0.8665
21.50	283.95	3.2840	5.200 "	0.23005	0:037180	0.19287	0:8900
22.50	286.66	3.2212	6.009 "	0.24075	0.043565	0.197185	0:9099
23.50	291.07	3.1634	6.865 "	0.25145	0:050457	0.20099	0.9275
24.50	294.30	3.1088	7:784 "	0.26215	0:057990	0:20416	0.9421
25.50	297.24	3.062	8.706 "	0.27285	0.06573	0:20712	0:9558

ATABLE 21.- THA (C_6H_6)- ClH.- 3.25% .- Valores (Z, lgH).-

$E_0 = 4766$

$j = 0.060$

V_{ClH} -ml	E	$-\log h$	h	N^2_H	V_{TH}	$h^2 - V_{TH}$	Z
1	141.24	3.6869	$2.056 \cdot 10^6$	0.0107	0.000105	0.01060	0.0190
2	159.17	5.38388	4.133 "	0.0214	0.000215	0.02118	0.0380
3	170.28	5.1960	6.368 "	0.0321	0.000338	0.03176	0.0569
4	177.22	5.0787	7.343 "	0.0428	0.000451	0.04235	0.0759
5	183.35	4.9751	$1.059 \cdot 10^5$	0.0535	0.000582	0.05292	0.0949
6	188.46	4.8887	1.292 "	0.0642	0.000724	0.06348	0.1138
7	192.69	4.8172	1.523 "	0.0749	0.000868	0.07043	0.1327
8	196.27	4.7567	1.751 "	0.0836	0.001016	0.08458	0.1516
10	202.40	4.6530	2.223 "	0.1070	0.001334	0.10567	0.1894
12	207.52	4.5665	2.713 "	0.1284	0.001682	0.12672	0.2271
14	211.94	4.4918	$3.223 \cdot 10^4$	0.1498	0.002063	0.14774	0.2684
0.25	016.80	4.4093	3.897 "	0.17665	0.012504	0.17415	0.3122
0.50	221.25	4.3344	4.631 "	0.2035	0.002987	0.20051	0.3594
0.75	225.57	4.2614	5.417 "	0.23035	0.003546	0.22680	0.4065
1.25	233.37	4.1291	7.422 "	0.28405	0.004843	0.27921	0.5005
1.75	241.00	4.00059	9.989 "	0.33775	0.006568	0.33118	0.5936
2.25	249.29	3.8604	1.379 "	0.39145	0.009136	0.382311	0.6853
2.75	259.01	3.6961	2.013 "	0.44515	0.01344	0.43191	0.7738
3	264.46	3.6040	2.489 "	0.4720	0.01668	0.45332	0.8161
3.25	270.47	3.5020	$3.148 \cdot 10^4$	0.49885	0.02117	0.47768	0.8562
3.50	276.67	3.3972	4.007 "	0.5257	0.02705	0.49865	0.8938

V_{ClH}^{ml}	E	$-\log h$	h	N_H^2	V_T^H	$h^2 - V_T^h$	Z
2	282.35	3.3010	$5.001 \cdot 10^{-4}$	0.5771	0.03476	0.51234	0.9183
3.5	286.56	3.2299	5.890 "	0.56315	0.04216	0.52099	0.9339
5	290.75	3.1589	6.936 "	0.5792	0.05029	0.52891	0.9480
6.5	294.64	3.0930	8.073 γ	0.59525	0.05974	0.53551	0.9599
8	298.36	3.0297	9.340 "	0.61130	0.07252	0.54078	0.9693
9.5	301.77	2.9723	$1.091 \cdot 10^{-3}$	0.62735	0.0801	0.54725	0.9809

TABLA 22.- THA en (C₆H₆) - 2.5% - Valores (Z, -lg ϕ) - Eo = 477.14
j = 0.050

V _{ClH} ^{ml}	E	-logh	h	N _H ²	V _T h	h ² -V _T h	Z
0.2	128.66	5.8908	1.286.10 ⁻⁶	0.02148	0.00006	0.02142	0.0194
0.5	158.20	5.3914	4.061 "	0.005370	0.00020	0.05350	0.0485
0.7	168.09	5.2242	5.968 "	0.07518	0.00030	0.07488	0.0699
0.9	175.48	5.0993	7.957 "	0.09666	0.00040	0.09626	0.0873
0.10	180.78	5.0097	9.980 "	0.11814	0.00049	0.11765	0.1067
0.3	185.60	4.9282	11180 "	0.13962	0.00060	0.13902	0.1261
1.50	188.73	4.8753	1.333 "	0.16110	0.00068	0.16042	0.1455
1,75	192.90	4.8048	1.568 "	0.18795	0.00081	0.18714	0.1697
2	196.54	4:7433	1.810 "	0.21480	0.00094	0.21386	0:1940
2,50	202 9	4.6461	2.259 "	0.26850	0.00118	0.26732	0.2425
3	207.21	4.5629	2:736 "	0.32220	0.00145	0.32075	0.2909
3,75	213.67	4.4537	3.518 "	0,40275	0.00189	0.40086	0.3636
4,50	219,57	4.3540	4.426 "	0.48330	0.00241	0.48089	0.4362
5550	226.97	4.2289	5.904 "	0.59070	0.00327	0.00327	0.5328
6.50	234.61	4.0997	7.910 "	0.69810	0.00447	0.58743	0.5328
7.50	242.87	3.9601	1.886.10 ⁴	0:80550	0.00624	0.79926	0.725
8.80	253.72	3.7767	1.669 "	0.91290	0.00976	0.90314	0.8192
9	260.58	3.6607	2.184 "	0.96660	0.01288	0.95372	0.8651
9.50	268.60	3.5245	2.989 "	1.02030	0.01778	1.00252	0.9094
10	278.51	3.3573	4.403 "	1.0740	0.02641	1.04759	0.9503
10.25	284.41	3.2574	5.329 "	1.10085	0.03331	1.06754	0.9684
10.50	290.65	3.1553	6.994 "	1.1277	0.04231	1.08539	0.9846
10.75	296.85	3.0469	8.977 "	1.15455	0.05453	1.10002	0.9979
11	302.91	2.9443	1.137 "9	1.18140	0.06935	1.11203	
11:50	308.25	2.8488	1.417 "	1.20825	0.08679	1.12146	

TABLA 23

Valores Z , $\log h$ THA - NO_3H 7.5% en C_6H_6

$Z, \log h.$		7.5% THA		$\text{NO}_3\text{H } E_0=2.46$		$S_0=0.$		3.1221
v	E_{mv}	$-\log h$	h	n_0	V_{Th}	n_0	V_{Th}	Z
1.5	-391.19	6.5711	2.685	$10^{.7}$	0.1512	0.00001		0.0484
2	-384.89	6.4646	3.431	"	0.2016	0.00002		0.06457
4	-371.29	6.2347	5.825	"	0.4032			0.1291
5	-366.94	6.1614	6.896	"	0.5040			0.1614
7	-361.45	6.0686	8.540	"	0.7056	0.00005		0.2260
10	-354.33	5.9480	1.127	10^{-6}	1.008	0.000067		0.3228
13	-348.65	5.8522	1.406	"	1.3104	0.000088		0.4197
16	-343.27	5.7611	1.734	"	1.6128	0.00011		0.5165
18	-339.43	5.6961	2.012	"	1.8144	0.00014		0.5811
20	-335.52	5.6301	2.344	"	2.016	0.00016		0.6456
22	-330.03	5.5372	2.903	"	2.2176	0.00022		0.7102
24	-323.32	5.4237	3.770	"	2.4192	0.00028		0.7748
26	-312.78	5.2457	5.680	"	2.6208	0.00043		0.8392
28	-299.76	5.0256	9.428	"	2.8224	0.00073		0.9038

TABLA 24

Valores (Z, -log h)

THA - NO₃H 5 %

Cálculo	de(Z , - Log h)	THA 5% -NO ₃ H	NO ₃ H - 0.1008 M	So:2.1						
VNO ₃ H	V _T	-E	E-E ₀ -jh -log h	h	n ₂ H ⁺	V _{Th}	n ₂ -V _{Th}	Z	E ₀ -3.	j= -0.

TABLA 25

Valores($Z, \log h$)THA - NO_3H en C_6H_6 : 2,5%

Cálculo de los valores ($Z, \log h$) THA- NO_3H 2.5% NO_3H $=0.1008$ $E_0=4.06$ $S_0=1.1023$ $\beta=0.$									
NO_3H	- E	$E-E_0-jh$	$-\log h$	h	V_{TH}	$n^o H$	$n^o h-V_{TH}$	Z	
0.5	388.50	384.44	6.498	3.173.10 ⁻⁷		6.0504		0.0457	
0.75	378.50		6.3982	3.998 "		0.0756		0.0685	
1.0	370.92	366.86	6.2014	6.029 "		0.1008		0.0914	
1.25	365.10	361.04	6.1030	7.039 "		0.1260		0.1143	
1.75	356.93	352.87	5.9649	1.084 10 ⁻⁶		0.1764		0.1600	
2.50	347.97	343.91	5.8135	1.536 "	0.0001	0.2520	0.2519	0.2282	
3.50	339.02	334.96	5.6622	2.1717 "	0.0001	0.3528	0.3527	0.3199	
4.50	332.09	328.03	5.5450	2.851 "	0.0002	0.4536	0.4534	0.4113	
5.50	324.66	320.60	5.4195	3.807 "	0.0002	0.5544	0.5542	0.5023	
6.50	317.05	312.99	5.2908	5.120 "	0.0003	0.6552	0.6549	0.5942	
7.50	308.35	304.29	5.1437	7.183 "	0.0004	0.7560	0.7556	0.6854	
8.0	303.29	299.23	5.0582	8.746 "	0.0005	0.8064	0.8059	0.7311	
8.50	297.12	293.06	4.9539	1.102 10 ⁻⁵	0.0006	0.8578	0.8562	0.7767	
9.0	289.84	285.88	4.8326	1.470 "	0.0009	0.9072	0.9063	0.8222	
9.50	280.13	276.07	4.6667	2.154 "	0.0013	0.9576	0.9563	0.8675	
10.0	265.36	261.30	4.4170	3.829 "	0.0023	1.008	1.0057	0.9123	
10.5	237.78	233.72	3.9508	1.120 10 ⁻⁴	0.0068	1.0584	1.0516	0.9540	
10.75	210.90	206.92	3.4978	3.179 "	0.0193	1.0836	1.0643	0.9655	

<u>Tabla 26</u>	<u>Valores (Z, -log h)</u>	<u>THA</u>	<u>NO₃H</u>	<u>1.25%</u>	<u>C₆H₆</u>
-----------------	----------------------------	------------	------------------------	--------------	-----------------------------------

Valores Z, -log h) THA -NO₃H 1.25% Eo = 4.72
So = 0.5579
j = .0.071 NO₃H = 0.0100

VNO ₃ H ml	-E	-log h	h	n ^o H	V _T ^h	n ^o H-V _T ^h	Z
1.5	395.17	6.6002	2.511 x10 ⁻⁷	0.015		0.015	0.027
2.5	384.12	6.4134	3.860 "	0.025		0.025	0.045
3.5	376.24	6.2802	5.246 "	0.035		0.035	0.062
4.5	369.54	6.1670	6.808 "	0.045		0.045	0.081
6	362.26	6.0439	9.039 x10 ⁻⁷	0.060		0.060	0.1075
7.5	356.16	5.9408	1.146 x10 ⁻⁶	0.075		0.075	0.1344
9	351.22	5.8572	1.390 "	0.090		0.090	0.1613
11	345.80	5.7657	1.715 "	1.100		0.1100	0.1972
14	339.05	5.6516	2.231 "	1.400		0.1400	0.2509

THA $\text{-NO}_3\text{H}$ en C_6H_6 1.25% $\text{NO}_3\text{H} = 0.1008$ M $\text{Eo} = 4.72$
 $j = 0.071$ $\text{So} = 0.5597$

$V_{\text{NO}_3^{\text{H}}}$ ml	-E	E-Eo-jh	$-\log h$	h	n°_H	V_{TH}	$n^{\circ}-V_{\text{Th}}$	Z	
0.4	331.17	326.45	5.5184	3.031	10^{-6}	0.18032	0.0002	0.18012	0.3228
0.8	324.66	319.94	5.4083	3.906	"	0.22064	0.00030	0.22054	0.3949
1.3	316.92	312.20	5.2775	5.279	"	0.27104	0.00034	0.2707	0.4852
1.8	308.80	304.08	5.1402	7.242	"	0.32144	0.00048	0.32096	0.5753
2.3	300.05	295.33	4.9923	1.00	10^{-5}	0.37184	0.00066	0.37118	0.6653
2.8	289.06	284.34	4.8065	1.966	"	0.42224	0.00131	0.42093	0.7545
3.05	282.56	277.84	4.6966	2.011	"	0.44744	0.00134	0.44610	0.7996
3.20	277.27	277.55	4.6072	2.471	"	0.46256	0.00166	0.4609	0.8261

Valores (Z, -log h) THA - NO₃H 1.25% NO₃H-0.0100 Eo= 4,72
 j =0.071 So= 05579

V _{NO₃H} ml	-E	-log h	h	n _H ^o	V _{Th}	n _{V_{Th}} ^o	Z
				0.46256			
1.5	271.21	4.5048	3.128	10	0.47756	0.00148	0.47608 0.8533
3	263.82	4.3799	4.171	"	0.49256	0.002928	0.48963 0.8776
4.5	254.80	4.2274	5.924	"	0.50756	0.004248	0.50331 0.9045
6	242.22	4.0147	9.668	"	0.52256	0.007076	0.51548 0.92397
7.5	226.29	3.7455	1.797	10 ⁻⁴	0.53756	0.01342	0.52414 0.9395
8	220.25	3.6433	2.381	"	0.54256	0.01790	0.52466 0.9404
8.5	214.40	3.5444	2.855	"	0.54756	0.02161	0.52595 0.9427
9	209.15	3.4557	3.502	"	0.55256		0.52587 1
9.5	204.34	3.3744	4.223	"	0.55756	0.03239	0.52517

Tabla 27 Valores Z, -log h 0.5% THA -NO₃H

Calculo (Z, -log h) THA -NO₃H NO₃H = 0.0100 E₀ = 5.14
So = 0.2167

V _{NO₃H} ml	-E	-log h	h	n _H ^o	V _T ^h	n _H ^o -V _T ^h	Z
1	383.18	6.3904		0.01			0.0461
1.5	371.60	6.1947		0.1015			0.0692
2	363.03	6.0498		0.020			0.0923
2.5	356.44	5.9384		0.025			0.1153
3.25	349.13	5.8148		0.0325			0.1499
4.25	340.44	5.6680		0.0425			0.1961
5.25	333.70	5.5540		0.0525			0.2422
6.50	326.72	5.4360		0.0650			0.2999
8	319.10	5.3072		0.080			0.3691
10.5	310.09	5.1549		0.1050			0.4845
12.5	301.36	5.0073	0.0006	0.1250		0.124	0.5722
14.5	292.12	4.8511	1.0409	⁵ 10 0.145	0.001	0.144	0.6645
16	284.10	4.7156	1.925	" 0.160	0.0013	0.1587	0.7323
17	277.82	4.0094	2.458	" 0.170	0.0016	0.1684	0.7771

		$-\log h$	h	$n_H^0 t$	$V_T h$	$h_n + V_T h$	Z
18	270.66	4.4884	$3.248 \cdot 10^{-5}$	0.180	0.0022	0.1778	0.8204
19	261.46	4.3329	4.647 "	0.190	0.0032	0.1868	0.8620
20	249.73	4.1346	4.335 "	0.200	0.0051	0.1949	0.8994
20.75	238.65	3.9473	$1.129 \cdot 10^{-4}$	0.2075	0.0080	0.1995	0.9206
21.50	226.50	3.7419	1.812 "	0.2150	0.0130	0.2020	0.9321
22.25	215.11	3.5494	2.822 "	0.2225	0.02038	0.2021	0.9326
23	206.12	3.3974	4.005 "	0.230	0.0292	0.2008	
23,5	201.08	3.3122	4.874 "	0.235	0.0358	0.1992	
24	196.79	3.2397		0.240			
24.5	193.05	3.1765		0.2450			
25	189.77	3.1210	$7.57 \cdot 10^{-4}$	0.250	0.0567		

Tabla 28 Valores (Z, -log h) THA, NO₃H 0,25%

Calculo Valores (Z, -log h) THA NO₃H NO₃H = 0.0100 So Eo= 653
So= 0.468

V ml	-E	-log h	h	n _H ^o	V _T ·h	n _H ^o	V _T h	Z
0,1	396.12	6.6009	2.507 10 ⁻⁷	0.001		0.001		0.0086
0.3	384.26	6.4004	3.978 "	0.003		0.003		0.0256
0.6	371.97	6.1928	6.416 10 ⁻⁷	0.006		0.006		0.0513
1	360.21	5.9938	1.014 10 ⁻⁶	0.010		0.010		0.0856
1.5	349.53	5.8133	1.537 "	0.013		0.0150		0.1284
2	341.32	5.6746	2.116 "	0.0200	0.0001	0.019		0.1627
2.75	331.66	5.5113	3.081 "	0.0275	0.0002	0.0273		0.2337
3.75	321.73	5.3434	4.536 "	0.0375	0.0002	0.0373		0.3193
4.75	313.02	5.1962	6.366 "	0.0475	0.0003	0.0472		0.4041
5.75	304.93	5.0594	8.722 "	0.0575	0.0005	0.0570		0.4884
6.75	296.98	4.9250	1.189 10 ⁻⁵	0.0675	0.0007	0.0668		0.5719
7.75	288.55	4.7825	1.650 "	0.0775	0.0010	0.0765		0.6550
8.75	279.11	4.6230	2.382 "	0.0875	0.0014	0.0861		0.7372
9.75	267.53	4.4272	3.740 "	0.0975	0.0022	0.0953		0.8159
10,75	252.02	4.1650	6.840 "	0.1075	0.0042	0.1033		0.8844
11,75	212.16	3.4912	3.227 10 ⁻⁴	0.1175	0.0199	0.0976		
12,75	205.08	3.3715	4.252 "	0.1275	0.02668	0.1008		0.8630
13.75	199.27	3.2733	5.330 "	0.1375	0.03397	0.1035		0.8861
14.75	190.48	3.1247	7.505 "	0.1475	0.04859	0.09891		
15.75	184.01	3.0154	9.652 "	0.1575	0.06346	0.09404		

```

CCC78      *****
OCC78      **  NU BURETTE DIT PROGRAM  **
OCC78      *****
OCC78      *BEGIN*
OCC78      *COMMENT* ZETA CURVES.,
OCC78      *REAL* VO,H0,HT,EOG,EOA,G,LN10,VT,EG,EA,VTOT,H,LOGFH,HFRI,B,
CCC78      LUGB,ZETA,MOLES,EJ.,
OCC79      LN10..=LN(10).,
OCC80      G..=59.157.,
OCC81      NEWTIT..INREAL(0,VO)..'IF'VO'LESS'0'THEN'GOTO'STOP.,
OCC83      INREAL(0,B).,
OCC84      INREAL(0,H0)..'INREAL(0,EOG)..'
OCC86      MOLES..=H0*VO.,
OCC87      SYSACT(1,15,1)..'OUTSTRING(1,('B='))'..'OUTREAL(1,B)..'
OCC90      SYSACT(1,14,1)..'OUTSTRING(1,('VO='))'..'OUTREAL(1,VO)..'
OCC93      SYSACT(1,14,1)..'OUTSTRING(1,('H0='))'..'OUTREAL(1,H0)..'
OCC96      SYSACT(1,14,1)..'OUTSTRING(1,('EOG='))'..'OUTREAL(1,EOG)..'
OCC99      NEWBURETTE..INREAL(0,HT)..'
OCC100     SYSACT(1,14,1)..'
OCC101     SYSACT(1,14,1)..'OUTSTRING(1,('HT='))'..'OUTREAL(1,HT)..'
OCC104     SYSACT(1,14,1)..'SYSACT(1,14,1)..'
OCC106     CUTSTRING(1,('          VT          EG          PH
OCC107     NEWPOINT..INREAL(0,VT)..'IF'VT'LESS'0'THEN'GOTO'CONTROL.,
OCC109     INREAL(0,EG)..'
OCC110     SYSACT(1,14,1)..'OUTREAL(1,VT)..'OUTREAL(1,EG)..'
OCC113     VTOT..=VO+VT..H..=(MOLES-H0*VT)..'
OCC115     LOGFH..=(EG-EOG-EJ)/G.,
OCC116     HFRI..=EXP(LN10*LOGFH)..'
OCC117     HFRI..=VTOT*HFRI.,
OCC118     ZETA..=(H-HFRI)/B.,
OCC119     OUTREAL(1,-LOGFH)..'OUTREAL(1,ZETA)..'
OCC121     *GOTO'NEWPOINT.,
OCC122     CONTROL..'IF'VT'EQUAL'-1'THEN'GOTO'NEWTIT'ELSE'
OCC122     *BEGIN'MOLES..=H.,
OCC123     VO..=VTOT..'GOTO'NEWBURETTE..'END'.,
OCC126     STOP..'END'ZETA DIT PROGRAM'..

```

(Z - y)

V0=+5.000000'+01 = VOLUME FRACTION
 HC= 0 = ACIDIC CONTENT
 EOG=+4.755600'+02 = POTENTIAL NATURAL LOGARITHM
 HT=-1.065999'-01 = CONC. ACID. (CH) USABLE

VT	EG	PH	ZETA
+1.000000'+00	+1.470300'+02	+5.553526'+00	+3.409801'-02
+2.000000'+00	+1.659700'+02	+5.233359'+00	+6.818997'-02
+2.500000'+00	+1.710899'+02	+5.146811'+00	+8.523923'-02
+3.000000'+00	+1.750699'+02	+5.079533'+00	+1.022897'-01
+4.000000'+00	+1.810699'+02	+4.978108'+00	+1.363927'-01
+5.000000'+00	+1.849899'+02	+4.911841'+00	+1.705025'-01
+6.000000'+00	+1.885699'+02	+4.851326'+00	+2.046094'-01
+8.000000'+00	+1.946699'+02	+4.748209'+00	+2.728176'-01
+1.000000'+01	+1.995699'+02	+4.665381'+00	+3.410211'-01
+1.200000'+01	+2.041198'+02	+4.588466'+00	+4.032118'-01
+1.400000'+01	+2.085699'+02	+4.513243'+00	+4.773824'-01
+1.700000'+01	+2.154699'+02	+4.396602'+00	+5.795814'-01
+2.000000'+01	+2.237598'+02	+4.256470'+00	+6.816310'-01
+2.300000'+01	+2.345699'+02	+4.073736'+00	+7.833312'-01
+2.500000'+01	+2.450699'+02	+3.896243'+00	+8.505411'-01
+2.600000'+01	+2.521699'+02	+3.776223'+00	+8.836600'-01
+2.700000'+01	+2.609199'+02	+3.628313'+00	+9.160750'-01
+2.750000'+01	+2.670700'+02	+3.524350'+00	+9.315294'-01
+2.800000'+01	+2.746699'+02	+3.395380'+00	+9.459819'-01
+2.850000'+01	+2.831799'+02	+3.252025'+00	+9.590213'-01
+2.900000'+01	+2.931000'+02	+3.084333'+00	+9.693288'-01
+2.950000'+01	+3.028400'+02	+2.919687'+00	+9.766020'-01

Tablas de Valores ($Z \cdot h^{-1} \cdot (1-Z) - h \cdot (1-Z)$)

Tabla 29 SISTEMA THA -CéH. THA = $0.25^{\circ} = 0.0078M$.

Z	1 - Z	h	h (1 - Z)	$\frac{Z}{h(1-Z)}$
0.1094	0.8906	1.315 $\cdot 10^{-5}$	1.171 $\times 10^{-5}$	9.342,44
0.2150	0.7850	3.116 "	2.446 "	8.789,86
0.3404	0.6596	5.638 "	3.719 "	9.152,90
0.4216	0.5784	7.749 "	4.482 "	9.406,51
0.5377	0.4623	1.194 "	5.520 "	9.740,94
0.6451	0.3549	1.768 "	6.275 "	10.280,47
0.7662	0.2338	2.919 "	6.825 "	11.226,37
0.8068	0.1932	3.731 "	7.208 "	11.193,11

TABLA 30 Sistema THA -ClH THA 2.5% = 0.07349M

<u>Z</u>	<u>1-Z</u>	<u>h</u>	<u>h(1 -Z)</u>	<u>$\frac{Z}{h(1-Z)}$</u>
0.1067	0.8933	9.780 10 ⁻⁶	0.874 10 ⁻⁵	12.208,02
0.2425	0.7575	2.259 10 ⁻⁵	1.71 "	14.181.28
0.3636	0.6364	3.518 "	2.24 "	16.232,14
0.4362	0.5638	4.426 "	2.495 "	17.448,00
0.5328	0.4672	5.904 "	2.758 "	19.318,34
0.6292	0.3708	7.950 "	2.948 "	21.343,28
0.7250	0.2750	1.086 10 ⁻⁴	2.987 "	24.328,85
0.8192	0.1808	1.669 "	3.018 "	27.143,80

Tablas de Valores $\log (H-h) - \log h$

TABLA 31.- NORMALIZACION. Sistema $\text{THA-NO}_3\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ complejos (1,4) (2.2)

B, ol/1.	0.208	00.143	0,073	0.037	0.014	0.0078
Z = 0.3						
lg(H-h)	-1.20	-1.36	1.65	-1.95	-2.35	-2.63
-log h	4,71	4,64	4.54	4.43	4.36	4.32
2 log h	-9.42	-9.28	-9.080	-9.86	-8,72	-8.64
lg(H-h)+2 lg h	-10.62	-10.64	-10.73	-10.81	-11.08	-11.27
Z = 0.4						
lg (H-h)	-1.07	-1.23	-1.53	-1.82	-2.83	-2.50
-log h8	4,60	4.51	4.40	4.27	4.19	4.15
2 log h	-9.20	-9.02	-8.80	-8.54	-8.38	-8.30
Log(H-h)+ 2 lgh	-10.27	-10.25	-10.33	-10.36	-10.61	-10.80
Z = 0.5						
log(H-h)	-0.98	-1.14	-1,43	-1.73	-2.14	-2.40
-log h	4.48	4.39	4,26	4.13	4.03	3.98
2 log h	-8.96	-8.78	-8.52	-8.26	-8.06	-7.96
log(H-h)+2 lg h	-9.94	-9.92	-9.95	-9.99	-10.20	-10.36
Z : 0.6						
log (H-h)	-0.90	-1.06	-1.35	-1.65	-2.06	- 2.32
-log h	4.36	4.25	4.12	3.98	3.87	3.81
2 log h8	-8.72	-8.50	-8.24	-7.96	-7.74	-7.62
lg(H-h)+ 2 lg h	-9.62	-9.56	-9.59	-9.61	-9.80	-9.94
Z = 0.7						
log(H-h)	-0,83	-0,99	-1.28	-1.58	-1.99	-2.26
- log h	4.22	4.22	4.10	3.83	3.71	3.65
2 log h	-8.44	-8.20	-7.96	-7.66	-7.42	-7.30
lg (H-h) + 2 lgh	-9.29	-9.19	-9.24	-9,24	-9.41	-9.56
Z= 0.8						
log (H-h)	-0.77	-0.93	-1.23	-1.52	-1.93	-2.20
-lgh	4.02	3.89	3.80	3.64	3.52	3.45
2 lg g	-8.04	-7.88	-7.68	-7.28	-7.04	-6.90
lg(H-h)+2lg h	-8.81	-8.719	-8.83	-8.80	-8.977	-9.10

TABLA 32 NORMALIZACION Sistema THA - ClH - H₂O Complejos(1.1) (2.2)

B moles/l	0.208	0.143	0.073	0.037	0.014	0.0078
Z = 0.3						
log (H - h)	-1.20	-1.36	-1.65	-1.95	-2.36	-2.63
- log h	5.95	5.85	5.71	5.55	5.44	5.38
Z = 0.4						
log (H - h)	-1.07	-1.23	-1.53	-1.82	-2.23	-2.50
- log h	5.87	5.72	5.56	5.40	5.27	5.20
Z = 0.5						
log (H - h)	-0.98	-1.14	-1.43	-1.73	-2.14	-2.40
- log h	5.78	5.60	5.42	5.26	5.12	5.04
Z = 0.6						
log (H - h)	-0.90	-1.06	-1.35	-1.65	-2.06	-2.32
- log h	5.68	5.48	5.27	5.10	4.95	4.88
Z = 0.7						
log (H - h)	-0.83	-0.99	-1.28	-1.58	-1.99	-2.26
- log h	5.54	5.34	5.10	4.93	4.77	4.67
Z = 0.8						
log (H - h)	-0.77	-0.93	-1.23	-1.52	-1.93	-2.20
- log h	5.35	5.15	4.90	4.70	4.53	4.44

```

00078 *****
00078 ** VU B' RJAR DITT PROGRAM. **
00078 *****
00078 'BEGIN'
00078 'COMMENT' NORMALIZATION FOR TWO OR THREE MONONUCLEAR SPECI
00078 LATER ON EXTENDED TO TWO MONONUCLEARS AND ONE POLYNUCLEAR.,
00078 'REAL' LN10, LOGU0, STEP, L, R, LOGU, U, V, X, F, G, DISC.,
00078 'INTEGER' CONTROL, KMAX, K.,
00080 LN10..=LN(10).., CONTROL..=1.,
00082 INREAL(0, LOGU0).., INREAL(0, STEP).., ININTEGER(0, KMAX)..,
00085 NEWL..SYSACT(1, 15, 1).., INREAL(0, L).., 'IF' L 'LESS' 0 'THEN' 'GOTO' S
00088 OUTSTRING(1, '(' 'L=' ')').., OUTREAL(1, L)..,
00090 NEWR..INREAL(0, R)..,
00091 'IF' R 'LESS' 0 'THEN' 'BEGIN' CONTROL..=-1., 'GOTO' NEWL 'END'..,
00093 SYSACT(1, 14, 1)..,
00094 SYSACT(1, 14, 1)..,
00095 SYSACT(1, 14, 1)..,
00096 SYSACT(1, 14, 1).., OUTSTRING(1, '(' 'R=' ')').., OUTREAL(1, R).., K..=0.,
00100 SYSACT(1, 14, 1)..,
00101 SYSACT(1, 14, 1)..,
00102 SYSACT(1, 14, 1)..,
00103 OUTSTRING(1, '(' 'LOGJ          LOGV1          LOGY1
00103 LOGY2')')..,
00104 NEWPOINT..LOGU..=LOGU0+K*STEP.., SYSACT(1, 14, 1).., OUTREAL(1, LOGU)
00107 U..=EXP(LOGU*LN10).., 'IF' CONTROL 'GREATER' 0 'THEN' 'BEGIN'
00108 V..=(U*(1-R)-R)/(2*U*U*(R-1))..,
00109 'IF' V 'GREATER' 0 'THEN' 'BEGIN' OUTREAL(1, LN(V)/LN10)..,
00110 X..=(U+2*U*U*V)*V.., OUTREAL(1, LN(X)/LN10).., 'END'..,
00113 'IF' V 'NOT GREATER' 0 'THEN'
00113 OUTSTRING(1, '(' '.....')').., 'END'..,
00115 'IF' CONTROL 'LESS' 0 'THEN' 'BEGIN'
00115 OUTSTRING(1, '(' '.....')')..,
00116 F..=(2*R-1)*U..,
00117 G..=2*L*(3*R-1)..,
00118 DISC..=F*F-2*G*U*((R-1)*U+R)..,
00119 'IF' DISC 'NOT LESS' 0 'THEN' 'BEGIN'
00119 V..=(-F+DISC*POWER(0.5))/G..,
00120 'IF' V 'GREATER' 0 'THEN' 'BEGIN' OUTREAL(1, LN(V)/LN10)..,
00121 X..=(U+V+L*V*V/U)*V.., OUTREAL(1, LN(X)/LN10).., 'END'..,
00124 K..=K+1.., 'IF' K 'GREATER' KMAX 'THEN' 'GOTO' NEWR.., 'GOTO' NEWPO
00129 STOP.. 'END' NORMALIZED CURVES..,
00130 'END'..,

```

R=+3.000000'-01

LOGU	LOGV1	LOGV1 -	LOGV2	LOGV
-3.000000'+00	+5.329977'+00	+4.962000'+00		
-2.899999'+00	+5.129714'+00	+4.761737'+00		
-2.799999'+00	+4.929381'+00	+4.561405'+00		
-2.699999'+00	+4.728965'+00	+4.360988'+00		
-2.599999'+00	+4.528438'+00	+4.160461'+00		
-2.499999'+00	+4.327774'+00	+3.959797'+00		
-2.399999'+00	+4.126938'+00	+3.758961'+00		
-2.299999'+00	+3.925882'+00	+3.557905'+00		
-2.199999'+00	+3.724550'+00	+3.356573'+00		
-2.099999'+00	+3.522866'+00	+3.154889'+00		
-2.000000'+00	+3.320738'+00	+2.952761'+00		
-1.900000'+00	+3.118044'+00	+2.750067'+00		
-1.800000'+00	+2.914628'+00	+2.546650'+00		
-1.699999'+00	+2.710287'+00	+2.342310'+00		
-1.600000'+00	+2.504761'+00	+2.136784'+00		
-1.500000'+00	+2.297703'+00	+1.929726'+00		
-1.399999'+00	+2.088650'+00	+1.720674'+00		
-1.300000'+00	+1.876980'+00	+1.509003'+00		
-1.199999'+00	+1.661827'+00	+1.293849'+00		
-1.100000'+00	+1.441967'+00	+1.073990'+00		
-1.000000'+00	+1.215599'+00	+8.476222'-01		
-8.999996'-01	+9.799505'-01	+6.119737'-01		
-8.000001'-01	+7.304657'-01	+3.624890'-01		
-6.999998'-01	+4.588907'-01	+9.091388'-02		
-5.999994'-01	+1.478796'-01	-2.200980'-01		
-5.000000'-01	-2.574823'-01	-6.184589'-01		
-3.999996'-01	-1.017244'+00	-1.385221'+00		
-3.600701'-01		
-1.999998'-01		
-9.999942'-02		
0		
+1.000004'-01		
+2.000007'-01		
+3.000001'-01		
+4.000005'-01		
+5.000000'-01		
+6.000003'-01		
+7.000007'-01		
+8.000001'-01		
+9.000005'-01		
+1.000001'+00		

R=+1.999999'-01

LOGU	LOGV1	LOGV1	LOGV2
+5.522226'+00	+5.346135'+00		
+5.322055'+00	+5.145964'+00		
+5.121843'+00	+4.945791'+00		
+4.921575'+00	+4.745484'+00		

-2.400000'+00	+4.520812'+00	+4.344719'+00
-2.399999'+00	+4.320276'+00	+4.144185'+00
-2.299999'+00	+4.119599'+00	+3.943507'+00
-2.199999'+00	+3.918746'+00	+3.742655'+00
-2.099999'+00	+3.717671'+00	+3.541579'+00
-2.000000'+00	+3.516314'+00	+3.340222'+00
-1.900000'+00	+3.314599'+00	+3.138507'+00
-1.800000'+00	+3.112428'+00	+2.936337'+00
-1.699999'+00	+2.909681'+00	+2.733590'+00
-1.600000'+00	+2.706198'+00	+2.530106'+00
-1.500000'+00	+2.501772'+00	+2.325680'+00
-1.399999'+00	+2.296135'+00	+2.120844'+00
-1.300000'+00	+2.088935'+00	+1.912844'+00
-1.199999'+00	+1.879696'+00	+1.703605'+00
-1.100000'+00	+1.667780'+00	+1.491689'+00
-1.000000'+00	+1.452297'+00	+1.276205'+00
-0.999996'-01	+1.231984'+00	+1.055891'+00
-0.000001'-01	+1.004985'+00	+0.288936'-01
-0.999998'-01	+7.684170'-01	+5.923256'-01
-0.999994'-01	+5.175156'-01	+3.414244'-01
-0.000000'-01	+2.435813'-01	+6.748968'-02
-0.999996'-01	-7.199102'-02	-2.480823'-01
-0.000001'-01	-4.822850'-01	-6.583763'-01
-0.999998'-01	-1.348253'+00	-1.524344'+00
-0.999942'-02
0
+1.000004'-01
+2.000007'-01
+3.000001'-01
+4.000005'-01
+5.000000'-01
+6.000003'-01
+7.000007'-01
+8.000001'-01
+9.000005'-01
+1.000001'+00

R=+5.000000'-01

LOGU	LOGV1	LOGV1	LOGV2
-3.000000'+00	+5.698534'+00	+5.698534'+00	
-2.899999'+00	+5.498421'+00	+5.498421'+00	
-2.799999'+00	+5.298278'+00	+5.298278'+00	
-2.699999'+00	+5.098101'+00	+5.098101'+00	
-2.599999'+00	+4.897875'+00	+4.897875'+00	
-2.499999'+00	+4.697592'+00	+4.697592'+00	
-2.399999'+00	+4.497237'+00	+4.497237'+00	
-2.299999'+00	+4.296785'+00	+4.296785'+00	
-2.199999'+00	+4.096228'+00	+4.096228'+00	
-2.099999'+00	+3.895504'+00	+3.895503'+00	
-1.999999'+00	+3.694604'+00	+3.694603'+00	
-1.899999'+00	+3.493468'+00	+3.493467'+00	
-1.799999'+00	+3.292031'+00	+3.292031'+00	
-1.699999'+00	+3.090215'+00	+3.090215'+00	
-1.599999'+00	+2.887921'+00	+2.887921'+00	
-1.499999'+00	+2.685919'+00	+2.685919'+00	

941-1000000 PAGE 13
 -1.999999'+00 +2.481325'+00 +2.481325'+00
 -1.300000'+00 +2.276638'+00 +2.276638'+00
 -1.199999'+00 +2.070664'+00 +2.070664'+00
 -1.100000'+00 +1.863024'+00 +1.863024'+00
 -1.000000'+00 +1.653212'+00 +1.653212'+00
 -0.999996'-01 +1.440532'+00 +1.440532'+00
 -0.000001'-01 +1.224029'+00 +1.224028'+00
 -0.999998'-01 +1.002316'+00 +1.002316'+00
 -0.999994'-01 +7.733403'-01 +7.733403'-01
 -0.000000'-01 +5.338810'-01 +5.338810'-01
 -0.999996'-01 +2.784879'-01 +2.784876'-01
 -0.000001'-01 -3.091797'-03 -3.091797'-03
 -1.999998'-01 -3.339544'-01 -3.339545'-01
 -0.999942'-02 -7.878584'-01 -7.878584'-01
 0
 +1.000004'-01
 +2.000007'-01
 +3.000001'-01
 +4.000005'-01
 +5.000000'-01
 +6.000003'-01
 +7.000007'-01
 +8.000001'-01
 +9.000005'-01
 +1.000001'+00

R=+6.000000'-01

LOGU	LOGV1	LOGV1	LOGV2
-3.000000'+00	+5.874771'+00	+6.050862'+00	
-2.899999'+00	+5.674695'+00	+5.850787'+00	
-2.799999'+00	+5.474600'+00	+5.650691'+00	
-2.699999'+00	+5.274482'+00	+5.450573'+00	
-2.599999'+00	+5.074331'+00	+5.250422'+00	
-2.499999'+00	+4.874142'+00	+5.050232'+00	
-2.399999'+00	+4.673906'+00	+4.849996'+00	
-2.299999'+00	+4.473605'+00	+4.649697'+00	
-2.199999'+00	+4.273229'+00	+4.449320'+00	
-2.099999'+00	+4.072753'+00	+4.248845'+00	
-2.000000'+00	+3.872155'+00	+4.048246'+00	
-1.900000'+00	+3.671401'+00	+3.847491'+00	
-1.800000'+00	+3.470447'+00	+3.646538'+00	
-1.699999'+00	+3.269245'+00	+3.445336'+00	
-1.600000'+00	+3.067727'+00	+3.243818'+00	
-1.500000'+00	+2.865806'+00	+3.041897'+00	
-1.399999'+00	+2.663377'+00	+2.839468'+00	
-1.300000'+00	+2.460301'+00	+2.636392'+00	
-1.199999'+00	+2.256397'+00	+2.432487'+00	
-1.100000'+00	+2.051431'+00	+2.227521'+00	
-1.000000'+00	+1.845097'+00	+2.021188'+00	
-0.999996'-01	+1.636989'+00	+1.813079'+00	
-0.000001'-01	+1.426564'+00	+1.602455'+00	
-0.999994'-01	+1.213070'+00	+1.389161'+00	
-0.999994'-01	+9.954651'-01	+1.171955'+00	
-0.999994'-01	+7.722377'-01	+9.483290'-01	
-0.999994'-01	+5.411083'-01	+7.171996'-01	
-0.000001'-01	+2.984546'-01	+4.745457'-01	

```

-02 -2.524286'-01 -7.63373'-02
0 -6.020596'-01 -4.259687'-01
+1.000004'-01 -1.118880'+00 -9.42789'-01
+2.000007'-01 .....
+3.000001'-01 .....
+4.000005'-01 .....
+5.000000'-01 .....
+6.000003'-01 .....
+7.000007'-01 .....
+8.000001'-01 .....
+9.000005'-01 .....
+1.000001'+00 .....

```

R=+6.999999'-01

LOGU	LOGV1	LOGV1	LOGV2
-3.000000'+00	+6.066760'+00	+6.434737'+00	
-2.899999'+00	+5.866711'+00	+6.234687'+00	
-2.799999'+00	+5.666649'+00	+6.034626'+00	
-2.699999'+00	+5.466574'+00	+5.834551'+00	
-2.599999'+00	+5.266477'+00	+5.634453'+00	
-2.499999'+00	+5.066355'+00	+5.434331'+00	
-2.399999'+00	+4.866204'+00	+5.234180'+00	
-2.299999'+00	+4.666010'+00	+5.033987'+00	
-2.199999'+00	+4.465769'+00	+4.833745'+00	
-2.099999'+00	+4.265463'+00	+4.633440'+00	
-2.000000'+00	+4.065089'+00	+4.433057'+00	
-1.900000'+00	+3.864597'+00	+4.232574'+00	
-1.800000'+00	+3.663986'+00	+4.031962'+00	
-1.699999'+00	+3.463216'+00	+3.831192'+00	
-1.600000'+00	+3.262245'+00	+3.630222'+00	
-1.500000'+00	+3.061020'+00	+3.429957'+00	
-1.399999'+00	+2.859472'+00	+3.227448'+00	
-1.300000'+00	+2.657516'+00	+3.025492'+00	
-1.199999'+00	+2.455039'+00	+2.822016'+00	
-1.100000'+00	+2.251904'+00	+2.615880'+00	
-1.000000'+00	+2.047923'+00	+2.415859'+00	
-0.999996'-01	+1.842857'+00	+2.211834'+00	
-0.000001'-01	+1.636397'+00	+2.004374'+00	
-0.999998'-01	+1.428124'+00	+1.799100'+00	
-0.999994'-01	+1.217478'+00	+1.587454'+00	
-0.000000'-01	+1.005697'+00	+1.371633'+00	
-0.999996'-01	+7.857003'-01	+1.151676'+00	
-0.000001'-01	+5.619383'-01	+0.929049'-01	
-0.999998'-01	+3.300249'-01	+0.708013'-01	
-0.999942'-02	+0.620873'-02	+0.461873'-01	
0	-1.760913'-01	+0.201811'-01	
-0.000004'-01	-4.698618'-01	+0.011812'-01	
-0.000007'-01	-0.268758'-01	-0.081940'-01	
-0.000001'-01	-1.372023'+00	-1.000046'+00	
-0.000003'-01	
-0.000000'-01	
-0.000003'-01	
-0.000007'-01	
-0.000001'-01	
-0.000003'-01	

0.4

II P A R T E

=====

INDICE (continuacion)

II Parte

	pagina
Lista de simbolos	127
Objetivo de Trabajo	128
Resumen	129
Experimental	132
Calculo de la concentracion de monómero	136
Calculos gráficos	138
Proyeccion de Mapas Normalizados	146
Calculos con computadora .LETAGROP	153
Distribucion de complejos.HALTAFALL	157
Comentarios	164
Conclusiones	166
Tablas de valores ($\Delta R-C$)	167
Valores numéricos : $\log a$, Y y $(Z-a).a^{-2}$	178
Valores numericos de la funcion ($Y-1$)	187
Valores U_0 y $\zeta(z)$ obtenidos con LETAGROP.....	194
Tabla comparativa de constantes de equilibrio	201
Datos de salida proporcionados por HALTAFALL.....	203
Bibliografia	210

Lista de símbolos

- A = suma de concentraciones de las especies A_i . (suma de concentraciones del monomero, dimerico, trimero etc.)
- a = concentracion del monomero
- A_1 = Constante de integracion en formula (9)
- C = concentraciones de las soluciones de TOAHCl y THAHCl en benceno
- K_i = constantes de equilibrio de la reaccion i $A = A_i$
- L = parametro usado en calculos con mapas normalizados, igual a $K_5 \cdot K_2^{-1}$
- \bar{n} = numero de agregacion de los clorhidratos en benceno
- R = funcion normalizada igual a $2 \cdot a + 5 \cdot L \cdot a^4$
- ΔR = variacion en resistencia electrica leida en el osmómetro
- TOAHCl = clorhidrato de tri-n-octilamina
- THAHCl = clorhidrato de tri-n-hexilamina
- $U = \sum (\Delta R_{cal.} - \Delta R_{exp.})^2$. Funcion que se minimiza en Letagrop.
- Z = concentracion de TOAHCl y THAHCl en benceno
- Y = funcion usada en calculos graficos igual a $Z \cdot a^{-1}$
- $\sigma(\Delta R)$ = error medio en ΔR
- α'_{pq} = fraccion de TOAHCl o THAHCl en forma de un determinado complejo A_i

Objetivo de Trabajo

Hemos tratado en este trabajo de estudiar los equilibrios de autoasociación de las sales TOAHCl y THAHCl disueltas en benceno a 25,37 y 50°C.

Estas sales en solución bencénica se polimerizan según la reacción:



Nuestro objetivo ha sido:

- 1) Calcular los valores de i en la reacción anterior
- 2) Calcular las constantes de equilibrio, para la reacción anterior, K_i que viene definida por:

$$K_i = \frac{[A_i]}{a_i^{i-1}}$$

- 3) Estudiar la distribución de los distintos complejos formados
- 4) Comparar las constantes obtenidas usando Osmometría en fase gaseosa con las halladas usando métodos electroquímicos.

RESUMEN

Para estudiar la autoasociación de las sales TOAHCl y THAHCl en benceno procedimos de la siguiente manera:

Preparamos soluciones de TOAHCl y THAHCl en benceno cuyas concentraciones en milimoles por litro estaban comprendidas entre 2 y 130.

Una gota de cualquiera de estas soluciones y otra de benceno se colocaron en dos termistores colocados en una cámara termostatada (Osmómetro) saturada de benceno. El benceno hace que la disolución de la sal se diluya y por este motivo se crea entre los termistores una diferencia de temperatura, que el aparato transforma en resistencia eléctrica. De esta forma como cada gota colocada en el termistor representa una concentración de sal en benceno, obtenemos una serie de pares de valores concentración-resistencia.

Para hacer una serie de medidas en un sistema cualquiera, se toma una sustancia que sea soluble en el disolvente que se está usando y que se sepa que no se polimeriza en él (en nuestro caso hemos usado benzil en benceno) y se toman una serie de valores $\Delta R - C$. Acto seguido se hace lo mismo con la solución problema.

La solución de referencia nos sirve para comprobar la idealidad del sistema en estudio ($\Delta R/C$ frente a C es una línea recta) así como para calcular los números de agregación \bar{n} (dividiendo el valor de la concentración estequiométrica de la sal, por el valor de la solución de referencia que de un mismo ΔR). En nuestro caso \bar{n} oscila entre 1 y 2.

A partir de esta información suponemos que nuestras sales se dimerizan y con esta hipótesis iniciamos el cálculo de i y K_1 .

El método de cálculo usado es el mismo que empleamos en la primera parte de este trabajo.

Calculos gráficos. Estos cálculos se han aplicado solamente al sistema TOAHCl

a 25,37 y 50°C.

Empezamos éstos calculando la concentracion de monomero, la concentracion de sal que no se autoasocia. Para ello utilizamos la siguiente formula:

$$\log a = \log A_1 + \int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{n} d \log A$$

Derivamos despues la funcion :

$$Y = \frac{Z}{a} = 1 + 2 K_2 a + 3 K_3 a^2 \dots\dots\dots$$

Al representar Y frente a se obtienen rectas a 25,37 y 50°C., lo que parece indicar que existen equilibrios del tipo monomero-dimero para todas las temperaturas estudiadas.

Hemos estudiado tambien la funcion :

$$\frac{Z-a}{a^2} = 2 K_2 + 3 K_3 a + \dots\dots\dots$$

Al representar $(Z - a)/a^2$ frente a, si existiese un equilibrio monomero-dimero unicamente, los valores de $(Z - a)/a^2$, serian independientes de a. Esto sólo se observa a 50°C.

Poyeccion de Mapas normalizados. Para estudiar la agregacion a 25 y 37°C. hemos usado esta tecnica gráfica.

Los datos experimentales se representan en forma de $\log (Y-1)$ frente $\log a$ y se comparan con la funcion teorica $R = 2 a + 5 L a^4$. Siendo:

$$\frac{Y-1}{K_2} = R \quad y \quad K_5 K_2^{-1} = L$$

Para obtener esta funciones suponemos que el dimero existe en solucion junto con otras especies.

Para hallar las constantes K_2 y K_5 , movemos la curva experimental sobre las teoricas, hasta encontrar una de éstas que coincide con la experimental, leemos el valor de L para ella y calculamos las constantes a partir de las relaciones:

$$\log K_2 = \log (Y-1) - \log R$$

$$\log K_5 = \log K_2 + \log L$$

Calculos con computadora. Se ha usado el programa Letagrop, del que se ha hablado anteriormente.

La funcion que la máquina minimiza en este caso es:

$$U = \sum (\Delta R_{\text{cal}} - \Delta R_{\text{exp}})^2$$

Distribucion de complejos. Se ha usado el programa HALTAFALL para estudiar la distribucion de las distintas especies existentes en una solucion benzenica de TOAHCl y THAHCl a 25,37 y 50°C.

En esta parte se ha estudiado la agregación de los clorhidricos de Tri-n-hexilamina y tri-n-octilamina en benceno a diferentes temperaturas midiendo el descenso de la presión de vapor en función de la concentración de la sal.

El objeto de este trabajo ha sido estudiar la aplicabilidad de las medidas de descenso de presión de vapor en la determinación de los constantes de equilibrio de estos sistemas.

Los primeros trabajos sobre asociación de cloruros de amina de cadena larga en solventes de constante dielectrica baja usando esta técnica fueron hechas por Duyckaertes y colaboradores en 1963, no obstante los autores solo llegaron a conclusiones cualitativas.

Nosotros hemos trabajado a 50°C, 37°C y 25°C usando como disolvente benceno.

Experimental.

Las sales THA.ClH y TOA - ClH fueron preparadas de la siguiente manera: Se neutralizó la amina con acido clorhidrico. Las sales resultantes ,fueron recristalizados de siete a diez veces a baja temperatura con eter etilico utilizando un baño de acetona y CO_2 solido. Se eliminó después el eter y se obtuvieron solidos blancos cristalinos.

El benceno de pureza 99.8% se analizó usando cromatografia de gases.

Medidas del descenso de la presión de vapor (15). -

La diferencia de la presión de vapor (descenso de la presión de vapor) entre el disolvente puro y las sales de amina en dicho disolvente se determinó usando un osmómetro MECROLAB. Hewlet-Packard.

El método está basado en la medida de la diferencia de temperatura entre dos termistores que llevan respectivamente una gota de disolvente y una gota de solución. Estos termistores están colocados dentro de una cámara termostata que contiene disolvente en la parte baja (saturada de benceno). La diferencia de temperatura se mide como diferencia en resistencia ΔR .

Para llevar a cabo un experimento se determina una serie de valores de ΔR para una solución referencia que se le supone no polimerizada en el disolvente usado, después se toman las medidas ΔR para la solución problema.

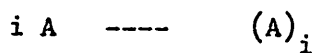
Nosotros hemos utilizado como solución de referencia benzil en benceno. El número de agregación (ver adelante) n puede determinarse dividiendo el valor de la ΔR estequiométrica por la ΔR de la solución referencia que tenga el mismo ΔR .

En la tabla 1-3 se pueden ver los valores de ΔR para soluciones de benzil en benceno cuyo rango de concentración es 0 a 200 mM.

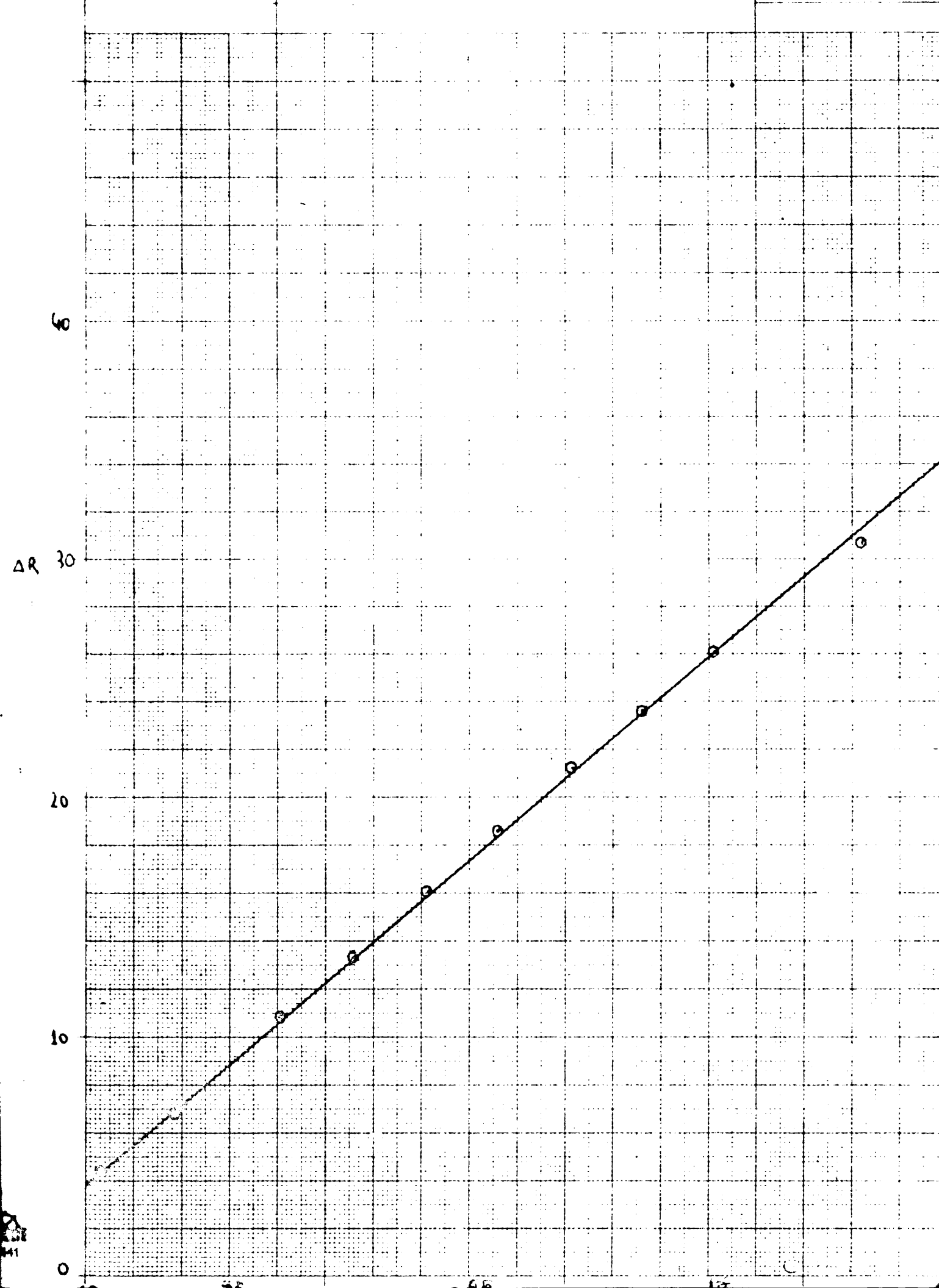
En la figura 1 y 2 representamos respectivamente ΔR y $-\frac{\Delta R}{C}$ frente a C a 25°C y en las tablas 4-9 los valores $(C - R, \Delta R/C - C)$ para diferentes aminas a 25°, 37 y 50° C. Fig. 3

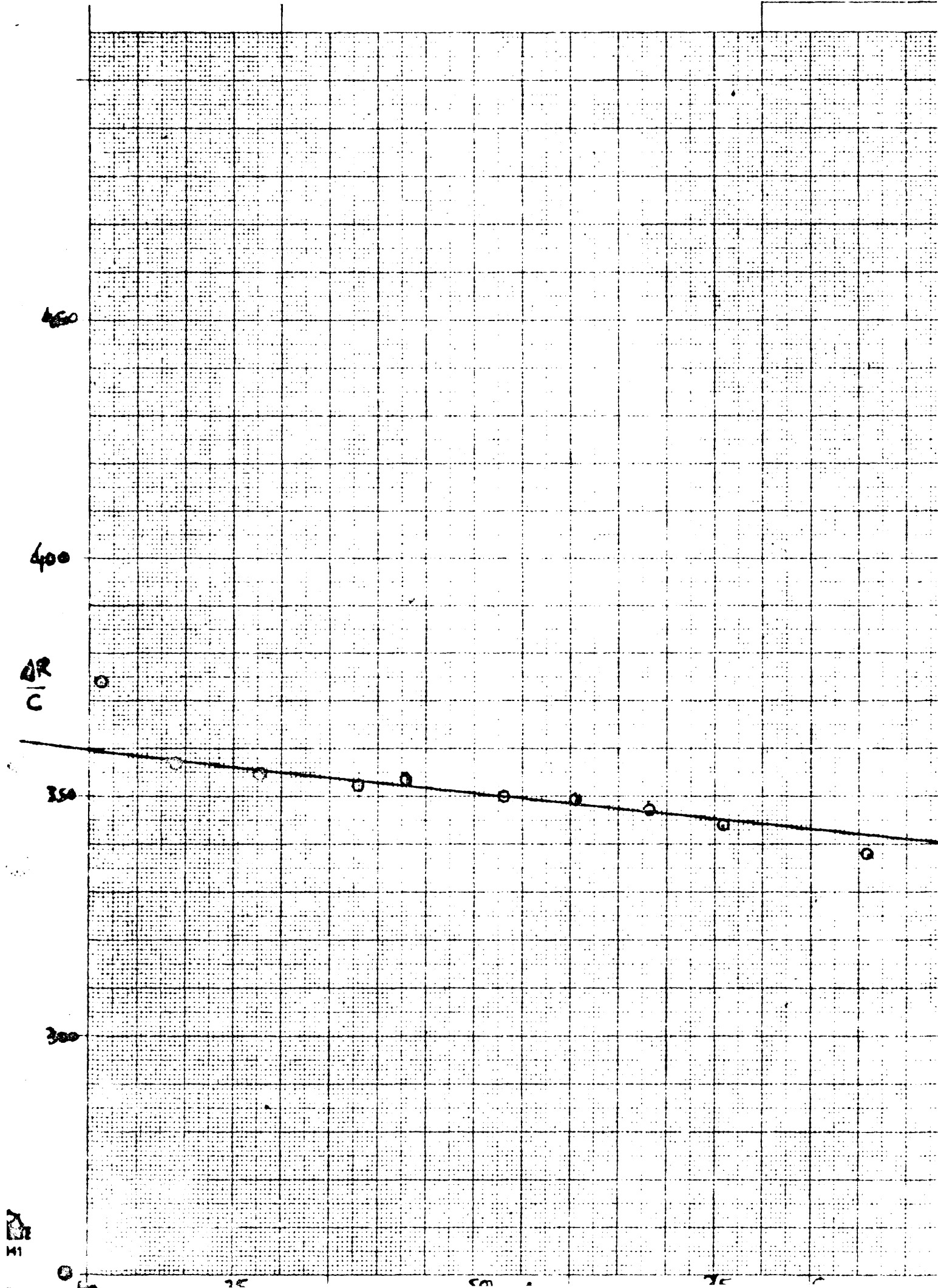
Método de cálculo de la concentración del monómero. - (16)

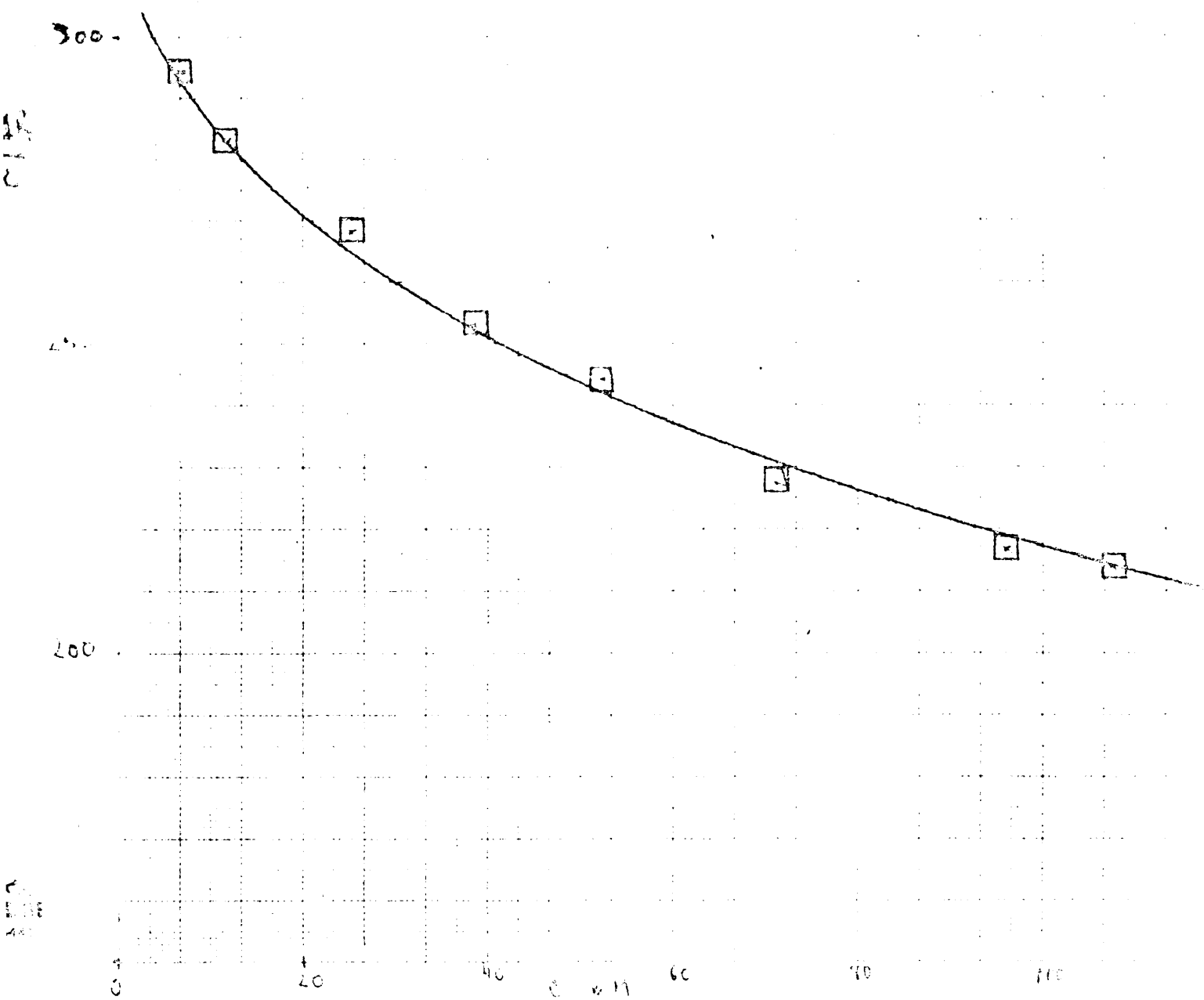
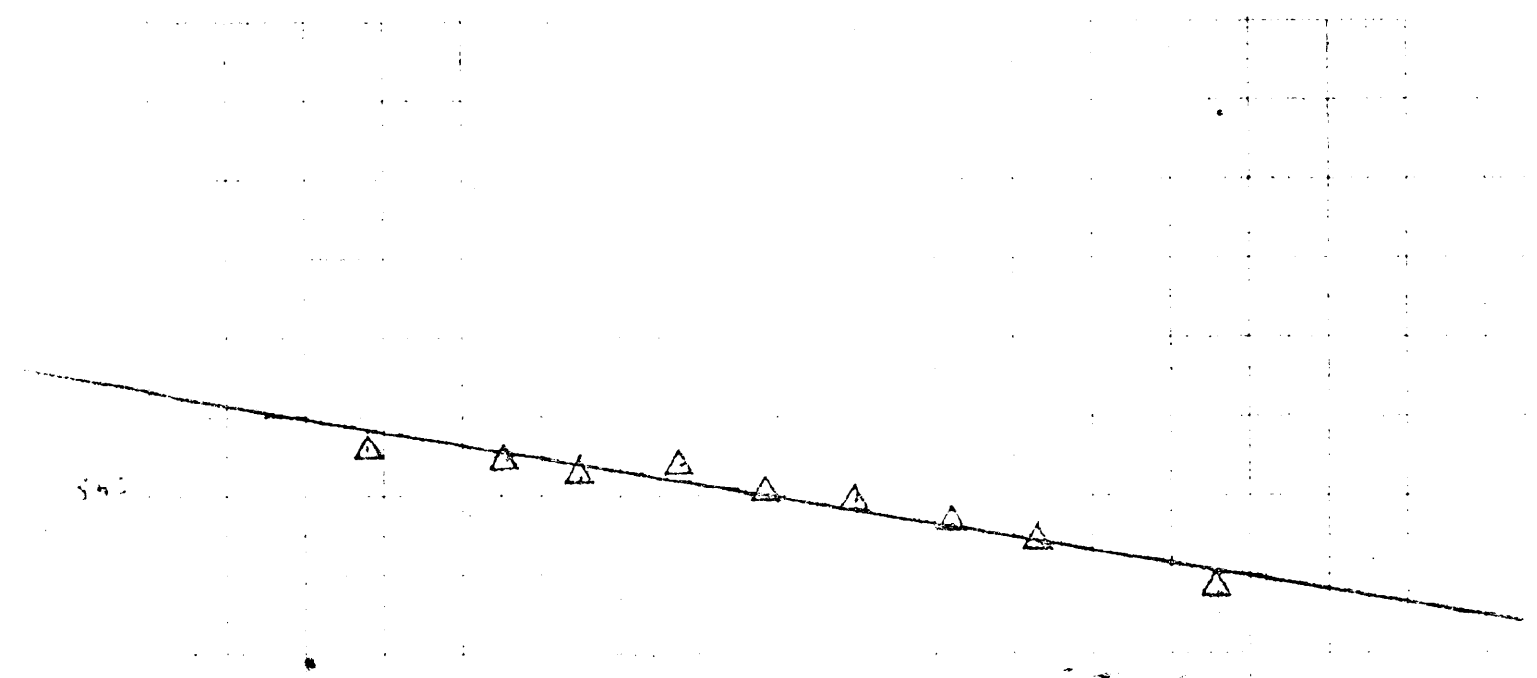
Se supone que la solución estudiada contiene especies asociadas construidas sobre la base de una unidad fundamental, A produciéndose un equilibrio de tipo



No obstante hay que considerar las siguientes hipótesis:







- 1) La desviación de ΔR con respecto a las obtenidas en la solución de referencia son debidas a la formación de polimeros.
- 2) Las medidas se llevan a cabo en condiciones de equilibrio.
- 3) Los polimeros cumplen con la ley de acción de masas conservandose todos los coeficientes de actividad igual a la unidad.
- 4) La solución referencia es ideal.
- 5) La disociación de los pares ionicos es despreciable.

Supongamos el equilibrio.



$$K_i = \frac{a_i}{a^i} \quad (2)$$

Usando las ecuaciones (1) y (2), la suma de concentraciones de todas las especies A puede expresarse en función de K_i y de la concentración del monomero.

$$A = \sum_{i=1}^N K_i (a)^i = a + \sum_{i=2}^N K_i (a)^i \quad (3)$$

la concentración estequiometrica de la sal de alquilamonio Z puede escribirse

$$Z = \sum_{i=1}^N i (a_i) = a + \sum_{i=2}^N i K_i (a)^i \quad (4)$$

El número de agregación de la sal en el disolvente organico \bar{n} es

$$\bar{n} = \frac{Z}{A} = \frac{\sum_{i=1}^N i K_i (a)^i}{\sum_{i=1}^N K_i (a)^i} \quad (5)$$

La concentración del monomero puede calcularse como sigue: derivando A con respecto a a tenemos:

$$\frac{dA}{da} = 1 + \sum_{i=2}^N i K_i (a)^{i-1} \quad (6)$$

La concentración total de la sal de alquilamonio Z puede escribirse como producto de (6) por a

$$\frac{dA}{da} \times a = Z \quad (7)$$

reemplazando (7) en (5)

$$\tilde{n} = \frac{\frac{dA}{da} \times a}{A} = d(\lg A) / d \lg a \quad (8)$$

integrando (8)

$$\lg a = \lg A_1 + \int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{\tilde{n}} d \lg A \quad (9)$$

A_1 se determina en el punto donde \tilde{n} empieza a divergir de la unidad. Sin embargo como en ese punto \tilde{n} es aproximadamente igual a 1, podemos suponer que

$$\lg A_1 = \lg A_1$$

Representando $\frac{1}{\tilde{n}}$ frente $\lg A$, es posible tabular a como función de Z (Tablas X-XI-XII).

La incertidumbre en el valor de A cuando $\tilde{n} = 1$ se refleja en la precisión de los valores de a.

A partir de (3) ó (4) y usando los valores de a, pueden determinarse las especies presentes y sus constantes de equilibrio.

En la tabla (XIII - XVIII) se pueden ver los resultados de los cálculos explicados anteriormente.

Cálculo de las constantes

Calculos gráficos. Calculo de las constantes de la especie (2.2)

Partiendo de (4)

$$Z = \sum_{i=1}^N i(a_i) = a + \sum_{i=2}^N i K_i(a)^i \quad (4)$$

$$Z = a + 2 K_2 a^2 + 3 K_3 a^3 + \dots + n K_n a^n \quad (4)$$

dividiendo por a

$$\frac{Z}{a} = Y = 1 + 2 K_2 a + 3 K_3 a^2 + \dots + n K_n a^{n-1} \quad (10)$$

Al representar Y frente a (Fig. 4, 6, 8) obtenemos rectas de pendiente 1, pero en las que se aprecian algunas desviaciones en las zonas de concentraciones altas

Por las pendientes de estas rectas podemos obtener el valor de la constante K_2 . Los valores de K_2 y $\log B_2$ pueden verse en las figuras (4, 6, 8) y se consignarán mas adelante.

Para estar seguros de que nuestros datos pueden explicar un equilibrio del tipo monomero \rightleftharpoons dimero, volvemos a la ecuación (4) y hacemos lo siguiente:

$$Z = a + 2 K_2 a^2 + 3 K_3 a^3 + \dots + n K_n a^n \quad (4)$$

pasando a al primer miembro y dividiendo por a^2

$$\frac{Z - a}{a^2} = 2 K_2 + 3 K_3 a + \dots + n K_n a^{n-2} \quad (11)$$

Si se representa $\frac{Z - a}{a^2}$ frente a obtendríamos una recta paralela al eje de abscisas si nuestro equilibrio fuese del tipo propuesto Fig. (5, 7, 9)

Al estudiar estas figuras vemos que a 50°C la asociación de TOA-ClH en benceno responde a un equilibrio monomero-dimero ~~si~~ con $\log B_2 = 1.3617$ (fig. 9)

los valores de B_2 y B_2' en el caso de la asociación de TOA-ClH en benceno

Sin embargo a 25° y 37° C esta sal está asociada de otra forma.

La posible existencia de polimeros (3,3) está excluida, ya que la grafica $\frac{Z - a}{a^2}$ frente a debería ser una parte recta (fig.5.7)

Pensamos entonces en la existencia de especies mas polimerizadas tal vez (4,4), (5,5), (6,6) o (n,n).

Para poder detectar estas especies tenemos que recurrir a una técnica gráfica mas refinada o al uso de computadora.

Nosotros hemos hechos estos cálculos utilizando ambos metodos.

Y

3.5

3

2.5

2

1.5

1

73 25 05 319 44 1.27 mm



4441

1.0

1

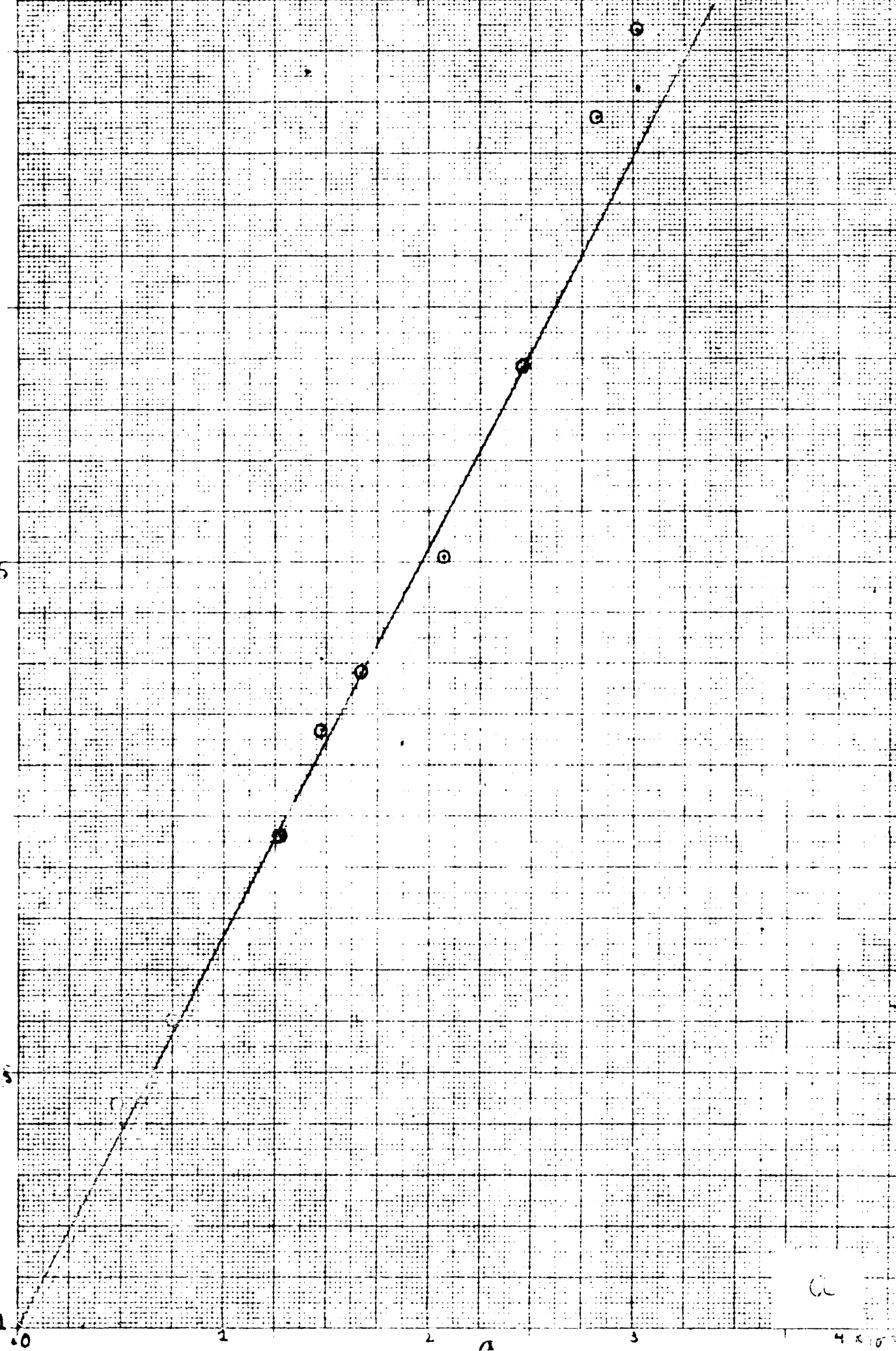
2

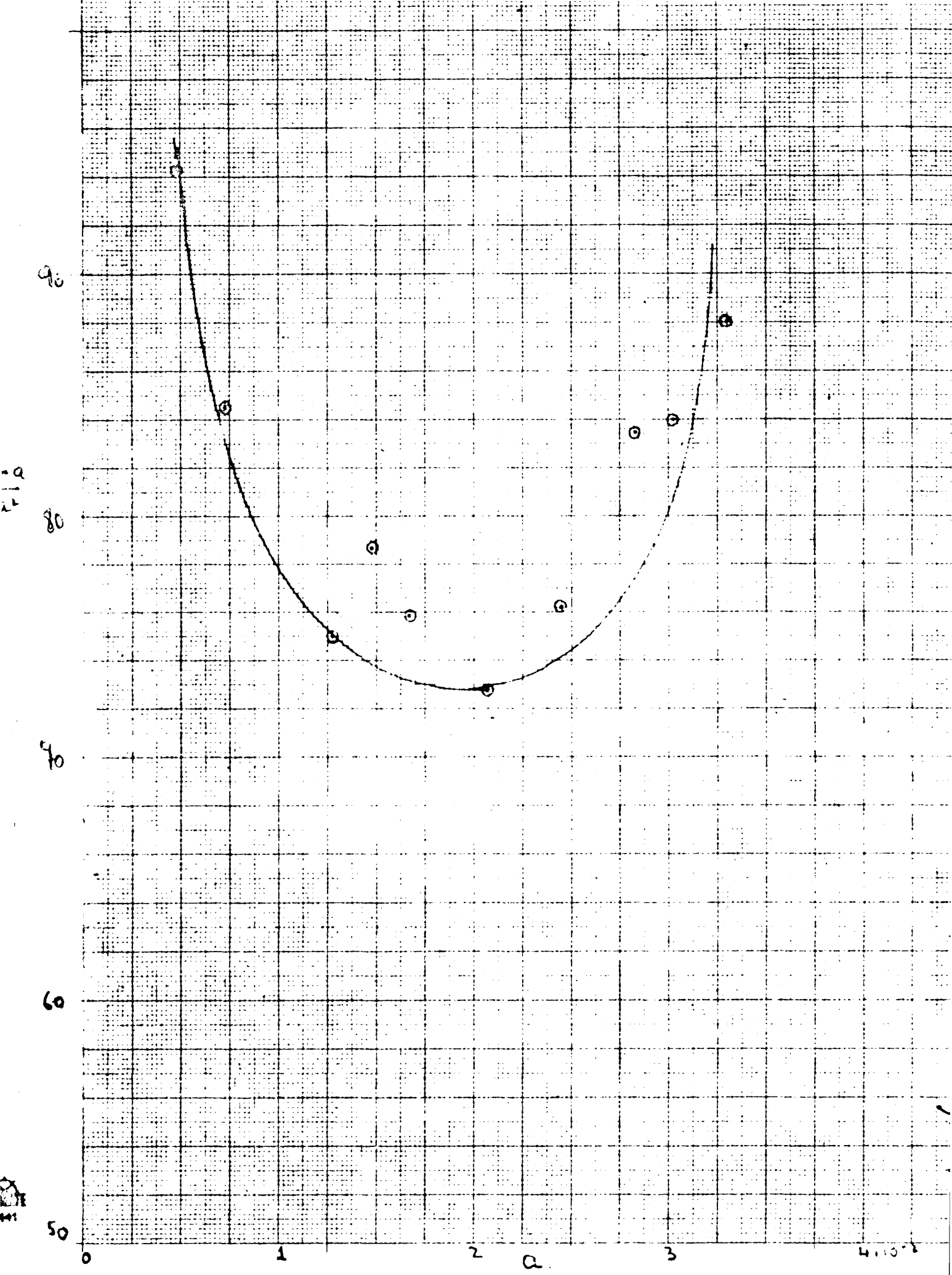
3

4

$\times 10^{-2}$

Q





4

3

2

1

0

0

1

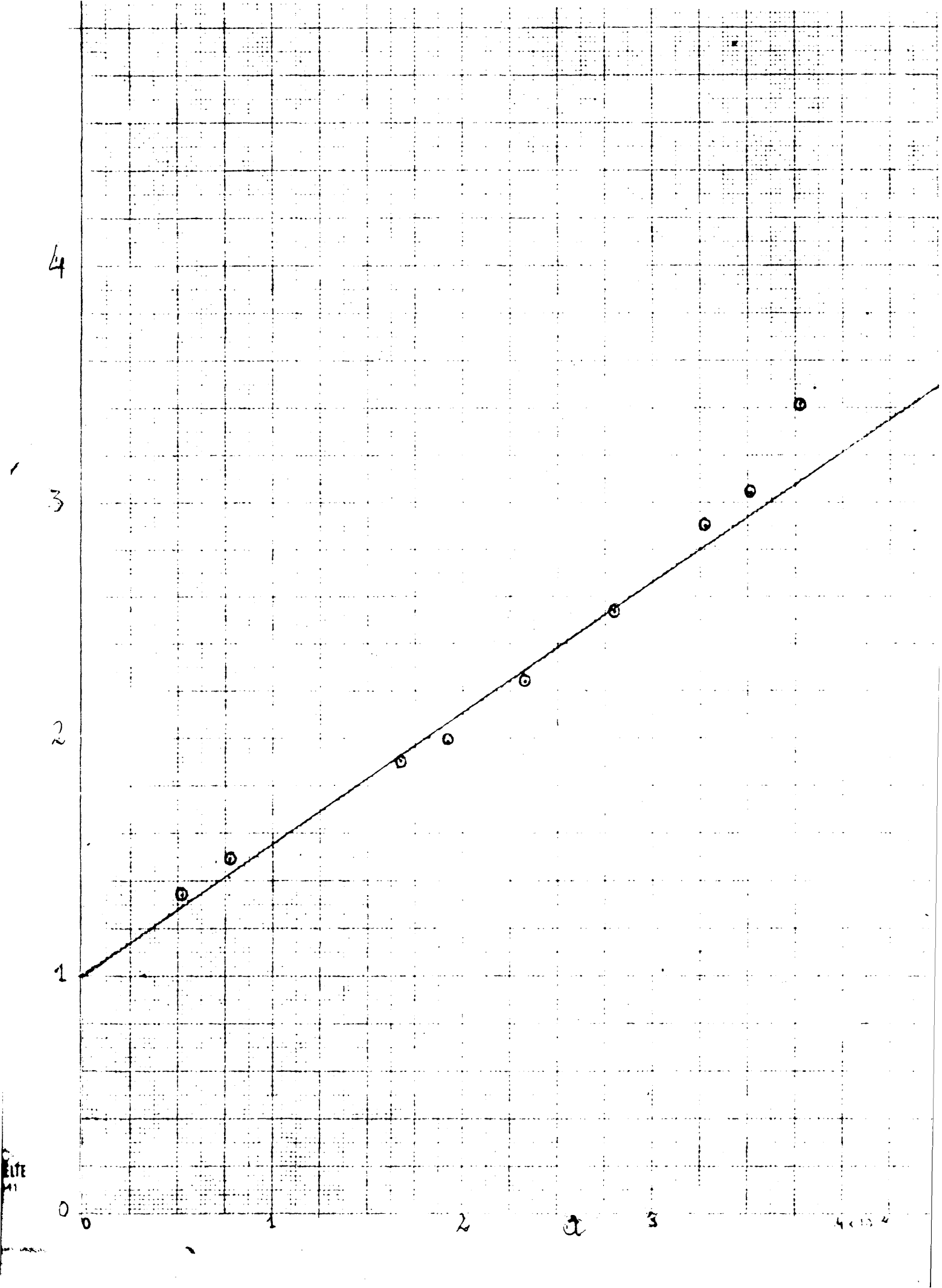
2

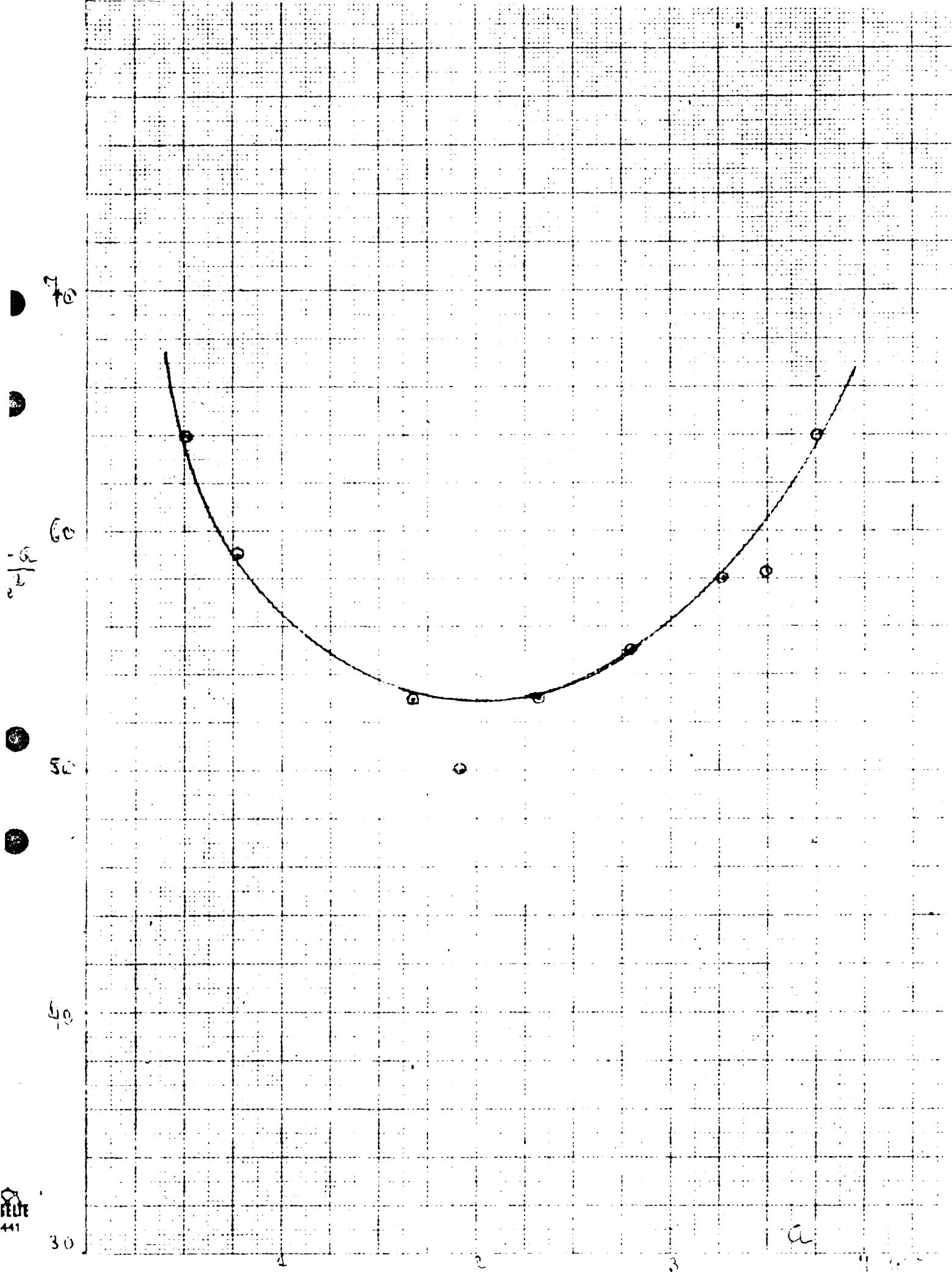
3

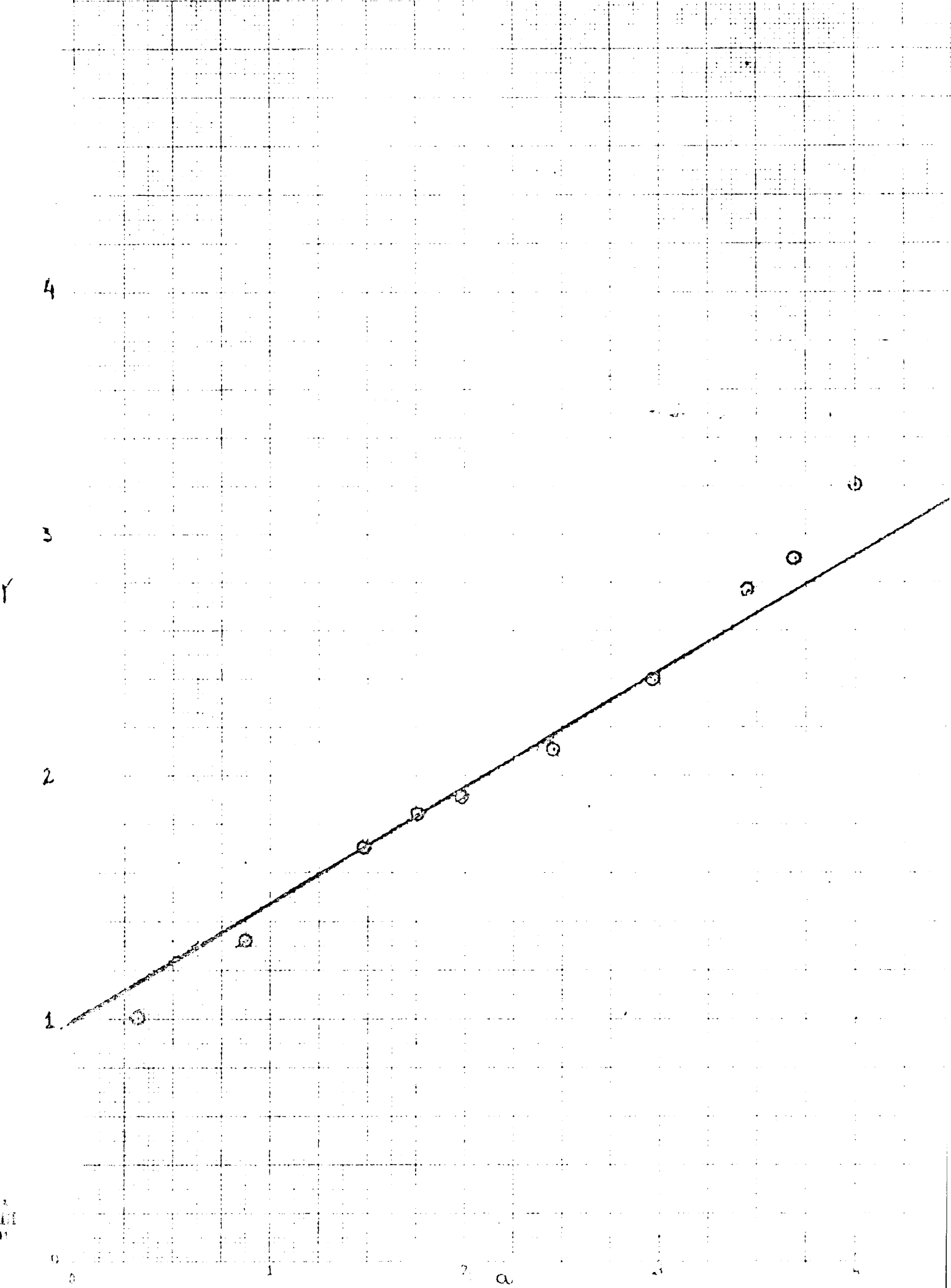
3

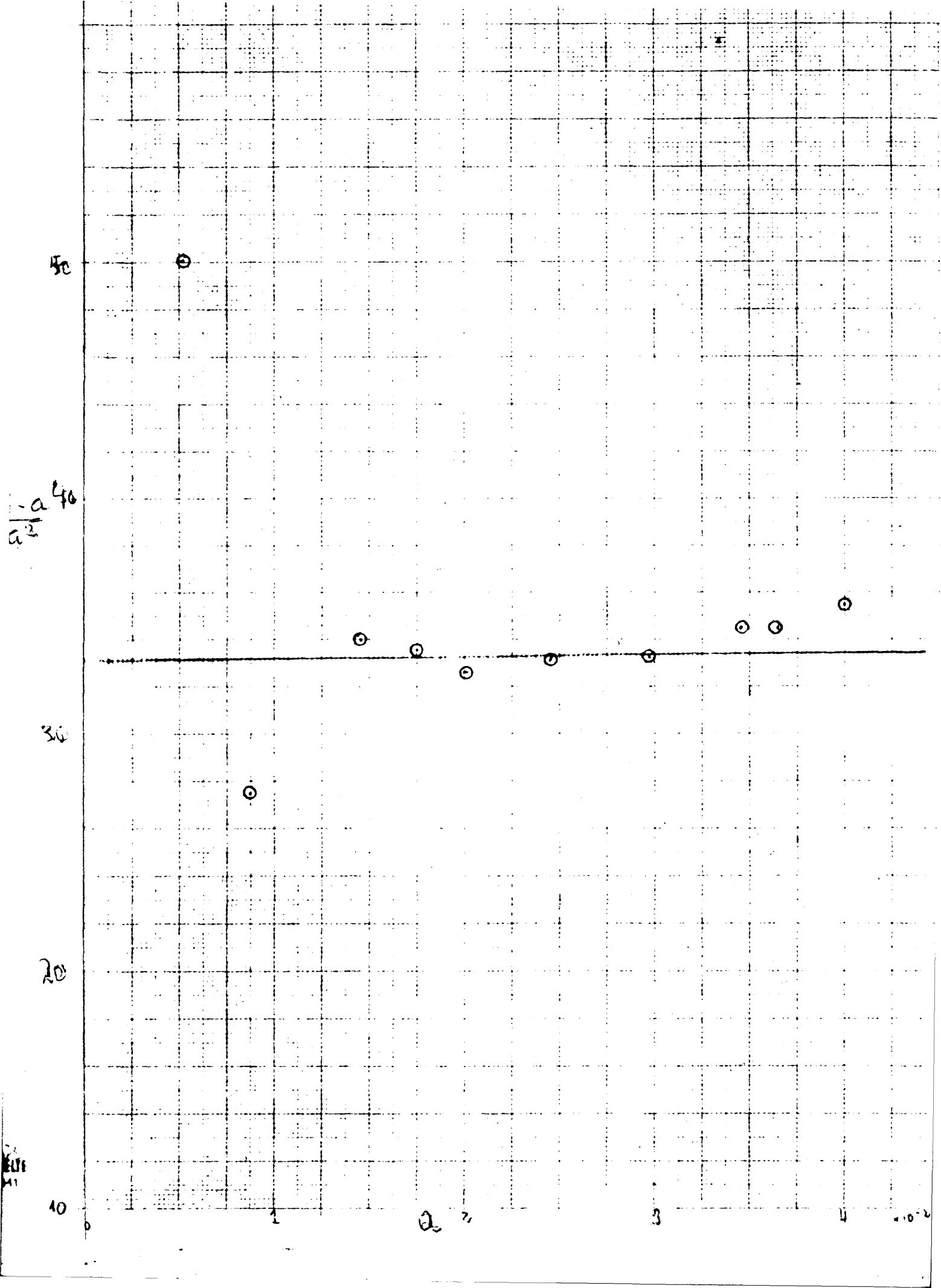
4.5

4









50

30

20

10

$\frac{-a^4}{a^2}$

2

3

4

10⁻²

Cálculo de los constantes usando normalización de variables. Según (4)

$$Z = \sum_{i=1}^N i(a_i) = a + \sum_{i=2}^N i K_i (a)^i \quad (4)$$

$$Z = a + 2 K_2 a^2 + 3 K_3 a^3 + \dots$$

$$\frac{Z}{a} = Y = 1 + 2 K_2 a + 3 K_3 a^2 + \dots \quad (10)$$

Los cálculos previos nos indican que en soluciones existen especies (2.2) (5.5)

Supongamos que en equilibrio existen las especies (2.2) y (5.5) entonces

$$Y = 1 + 2 K_2 a + 5 K_5 a^4 \quad (11)$$

$$Y - 1 = 2 K_2 a + 5 K_5 a^4 \quad (12)$$

dividiendo por K_2 tenemos

$$\frac{Y - 1}{K_2} = 2 a + \frac{5 K_5}{K_2} a^4 \quad (13)$$

haciendo $\frac{Y - 1}{K_2}$ igual a la variable normalizada R y $\frac{K_5}{K_2}$ igual al parametro

L tenemos que nuestra expresión (13) se transforma en

$$R = 2 a + 5 L a^4$$

Si representamos graficamente la función experimental $\log (Y - 1)$ frente a $\log a$ Hg (Fig. 11 y 13) y la comparamos con la función teorica R frente $\log a$ (fig 10) podemos obtener las constantes K_2 y K_5 de la siguiente forma:

$$\log R = \log \frac{Y - 1}{K_2} \quad (14)$$

$$\log R = \log (Y-1) - \log k_2 \quad (15)$$

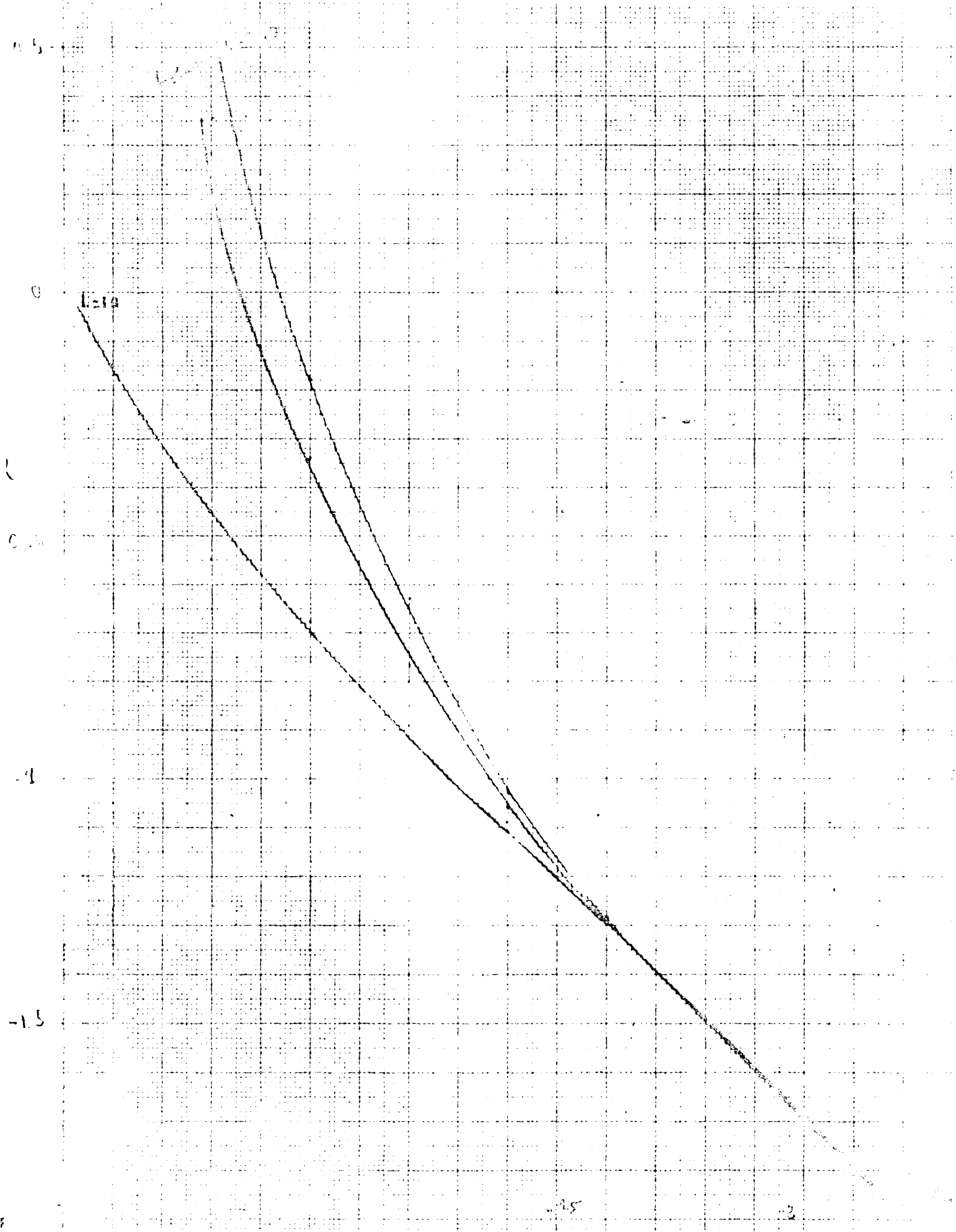
$$\log K_2 = \log (Y-1) - \log R . \quad (16)$$

9 Es decir si movemos la curva experimental sobre la teoria hasta encontrar un valor de L en quem ambas coincidan (Fig 12 y 14)

En cualquier punto de esta posición se lee el valor de $\log (Y-1)$ en la escala experimental y el valor de $\log R$ en la escala teorica, la diferencia entre estos dos valores nos dará $\log K_2$. Tomando el valor de L podremos calcular entonces K_5 .

En nuestro caso es complejo (2.2) (5.5.) parecen que explican mejor nuestros datos experimentales.

En las tablas (XIX y XX) se pueden ver los valores $\log (Y-1)$, $\log a$ experimentales y en la Tabla XXI un programa escrito por nosotros para calcular las curvas teoricas $\log R$, $\log a$ y los datos de salida



(Y-1)

DATE
441

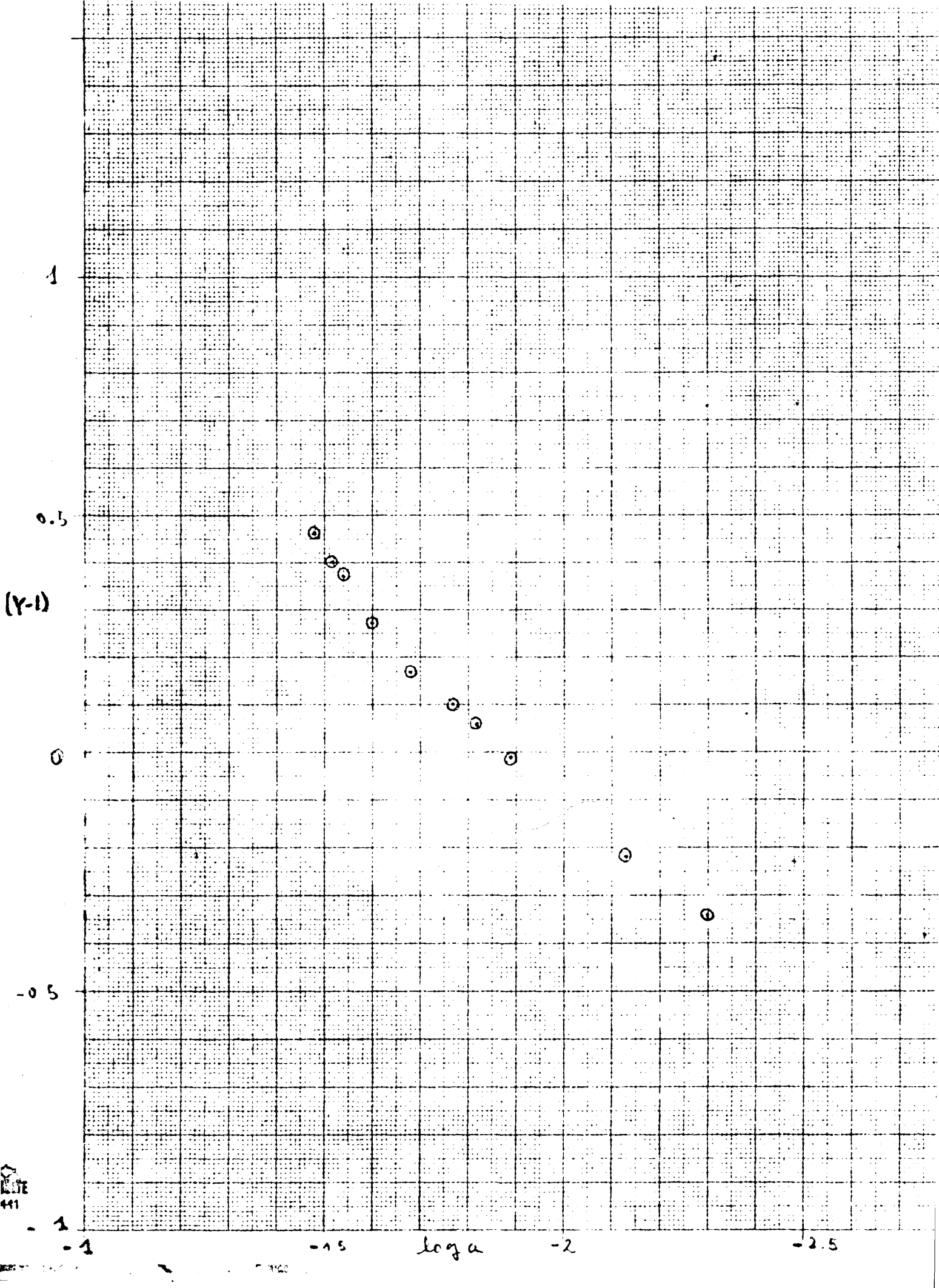
-1

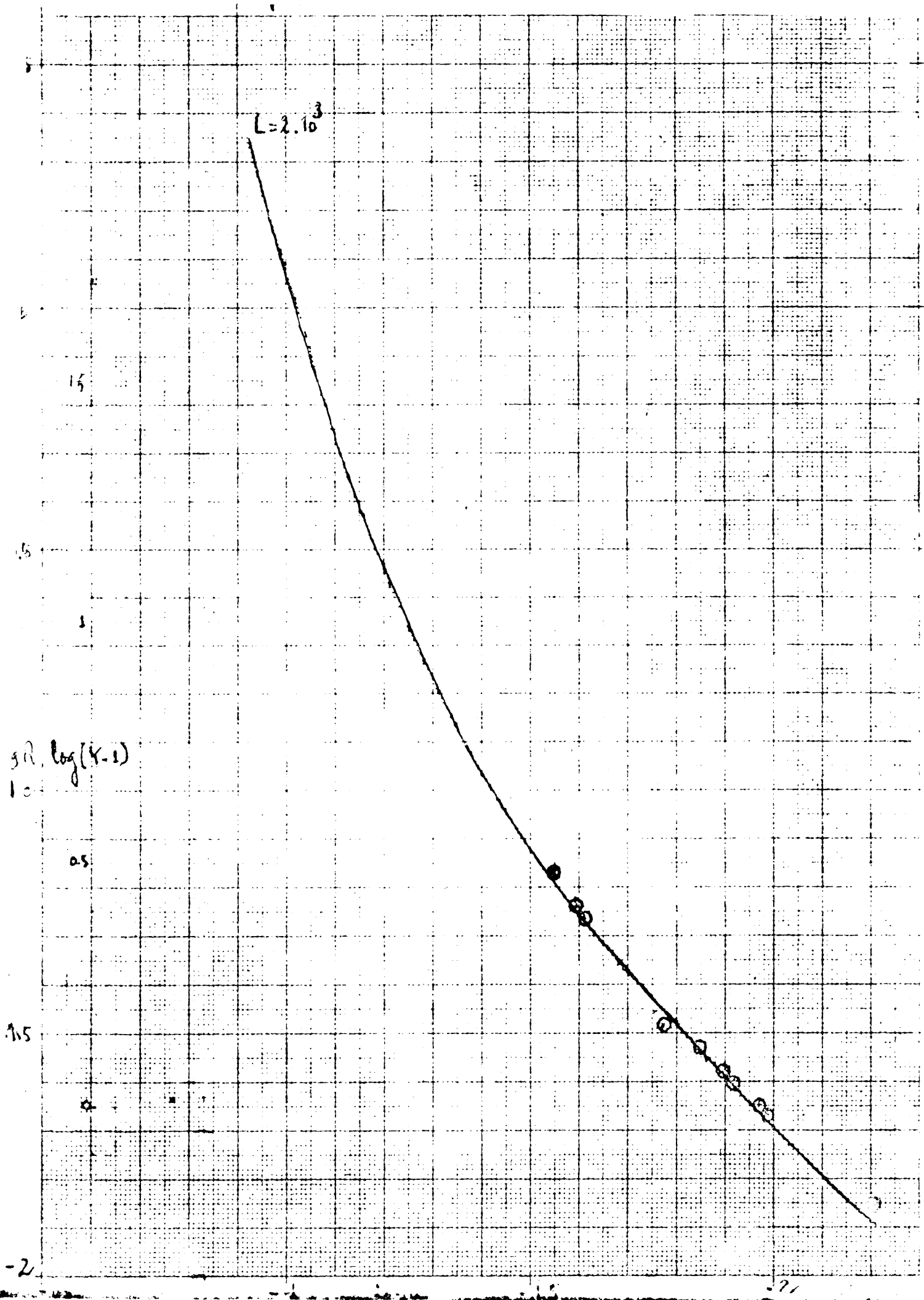
-1.5

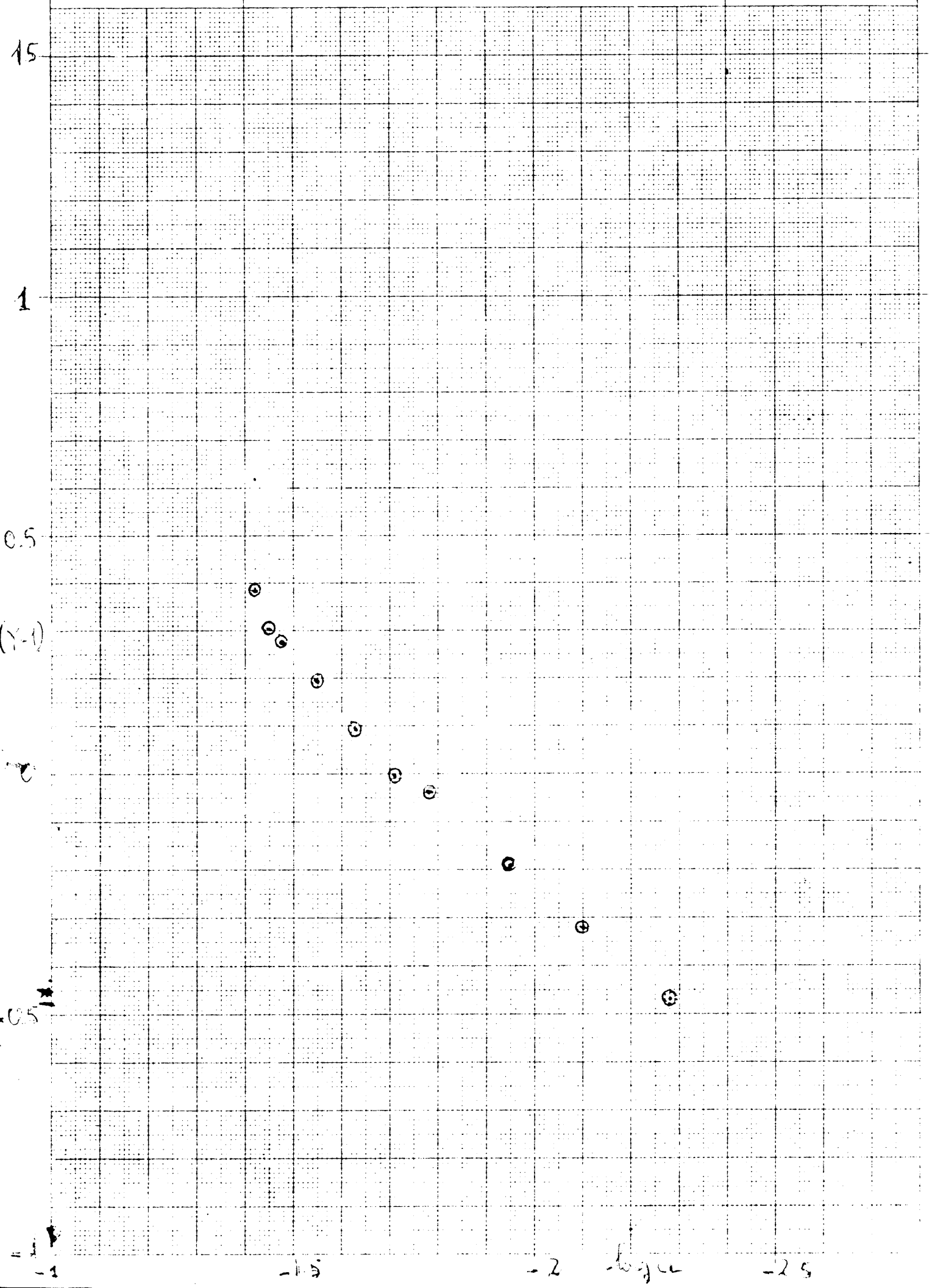
$\log a$

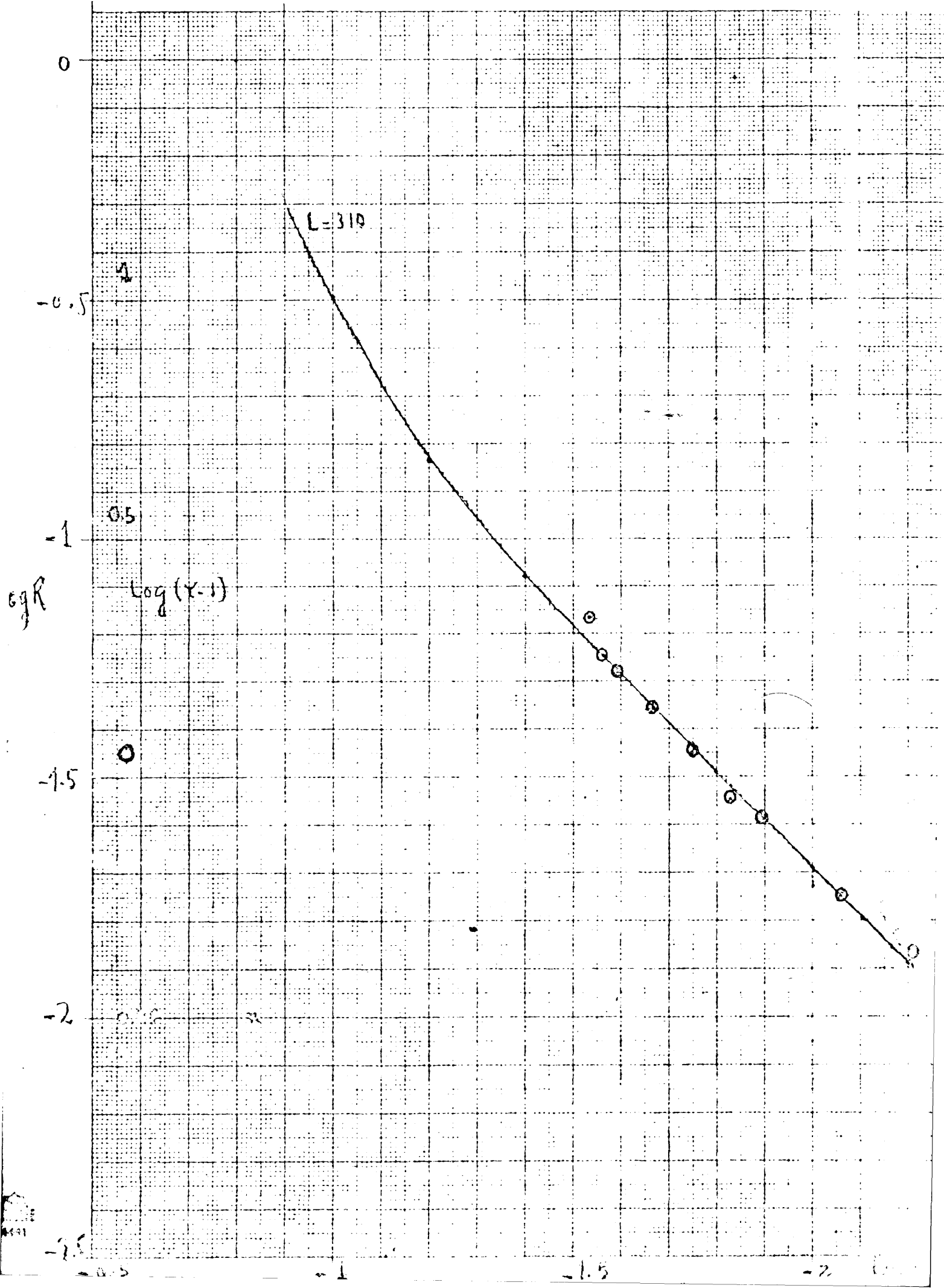
-2

-2.5









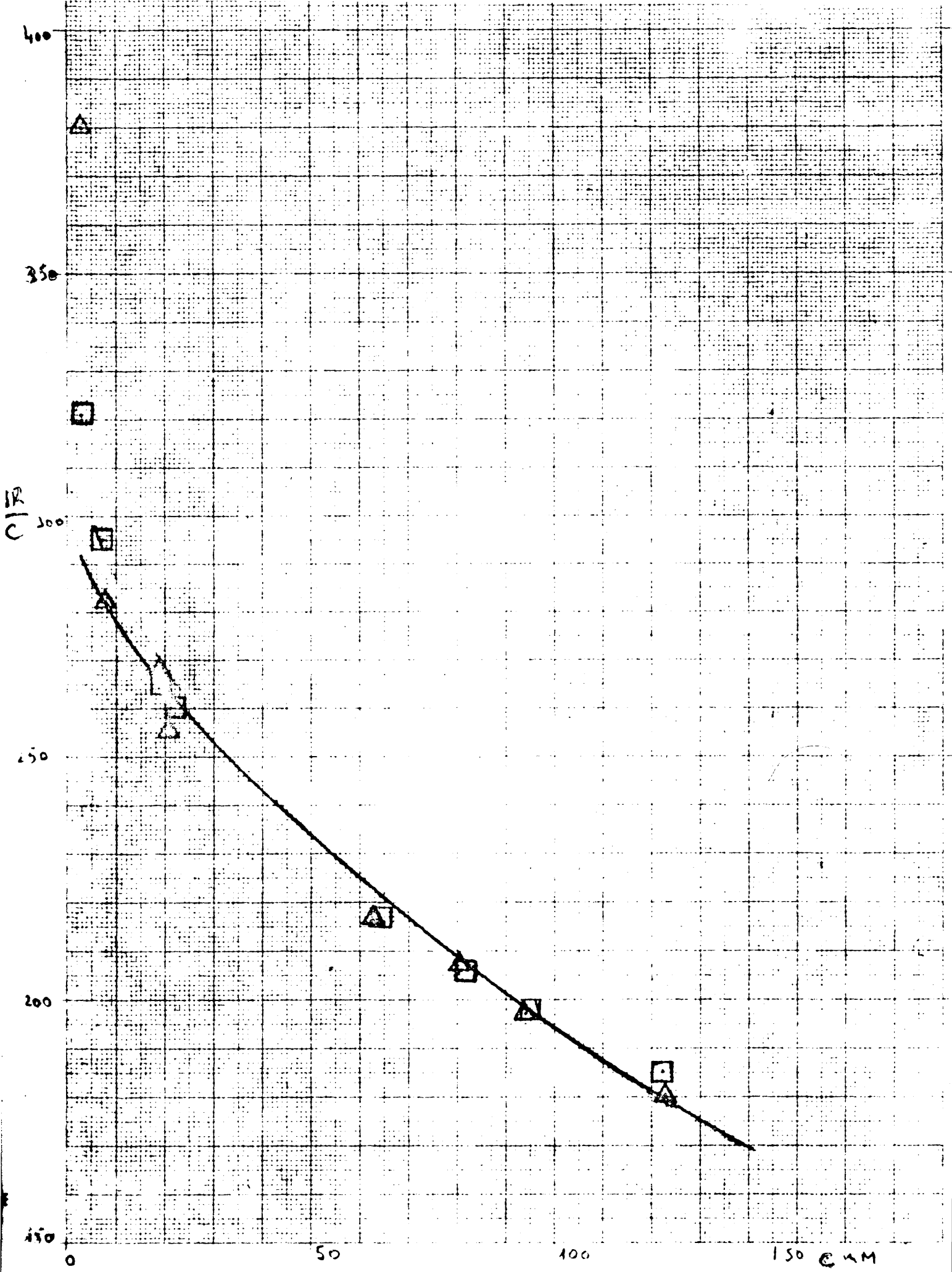
Cálculo con computadora (17).- . Para calcular las constantes de equilibrio de asociación de las sales TOA.ClH y THA.ClH se ha utilizado el programa Letagrop, que contiene un bloque especial para calcular constantes de equilibrio en el caso de estudio de propiedades coligativas.

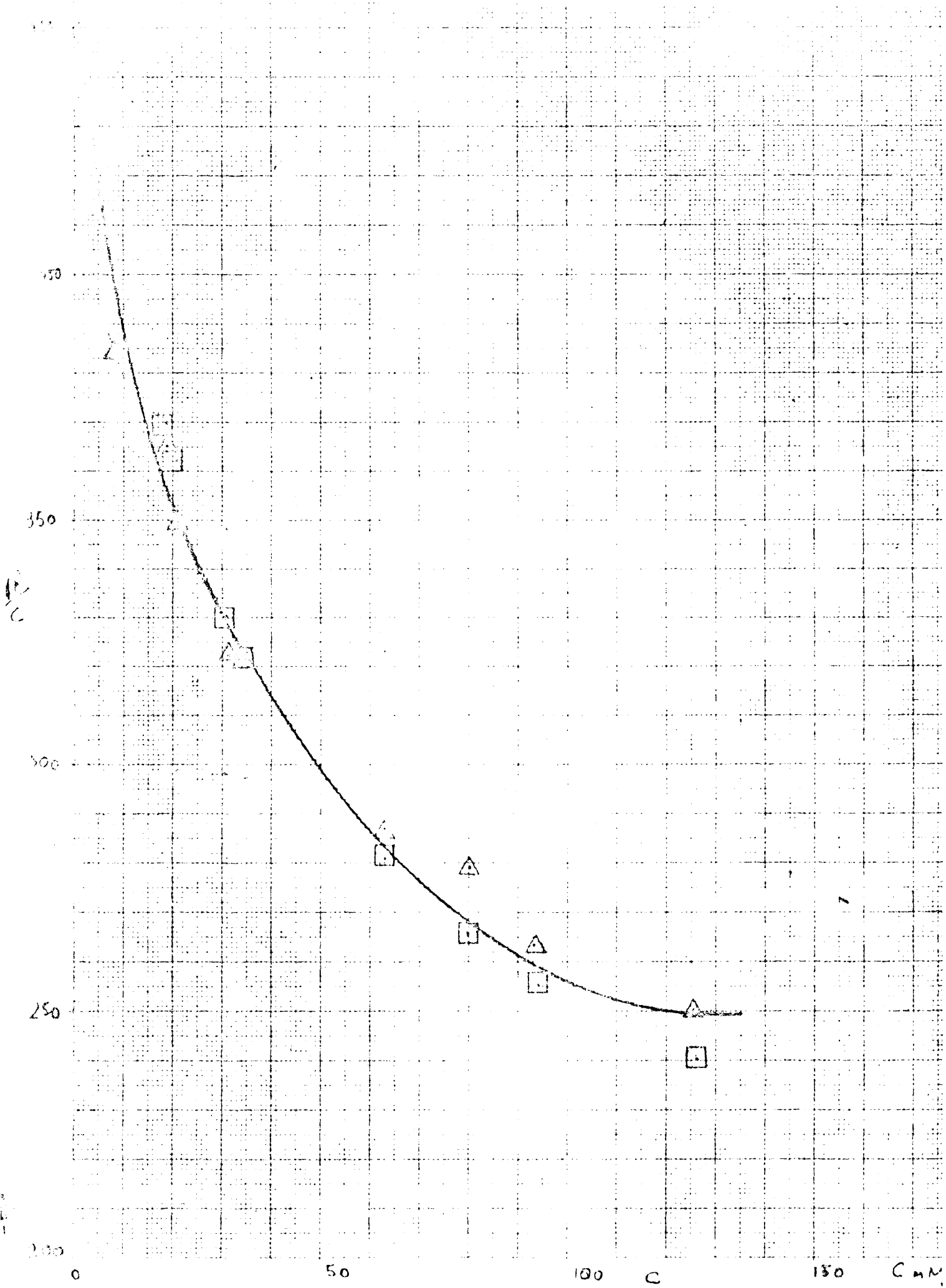
Como anteriormente se ha supuesto un modelo y se han introducido unas constantes. que hacen minima la función $U = \sum (\Delta R_{\text{cal}} - \Delta R_{\text{exp}})^2$.

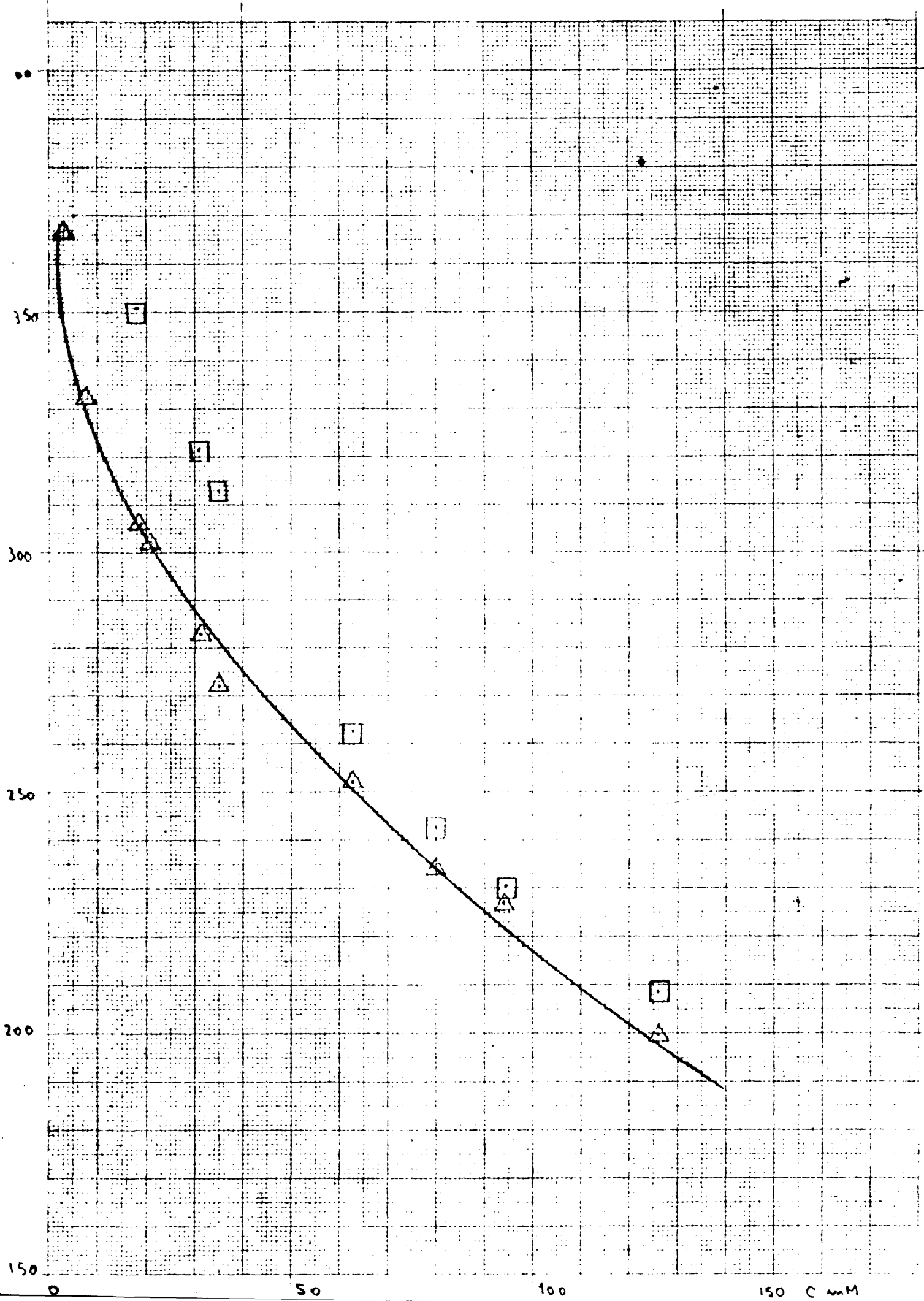
En las tablas XXII -XXVII se dan detalles del calculo.

En la tabla XXVIII se comparan las constantes obtenidas con los diferentes métodos:

En las figuras 15, 16 y 17 se comparan $\Delta R/C$ frente C experimentadas y las $(\Delta R/C)_{\text{cal.}}$ frente C suponiendo la existencia de polimerización.



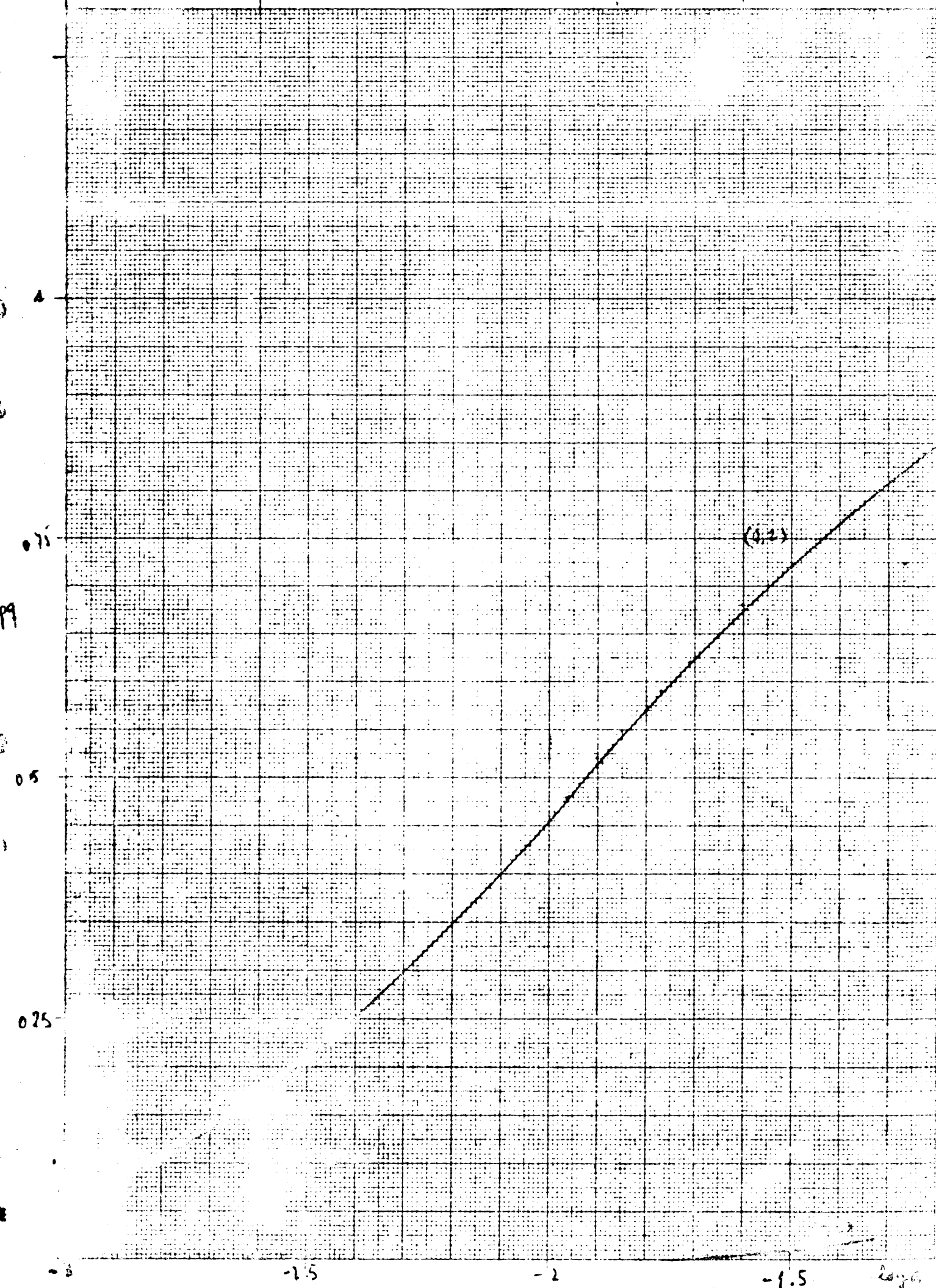


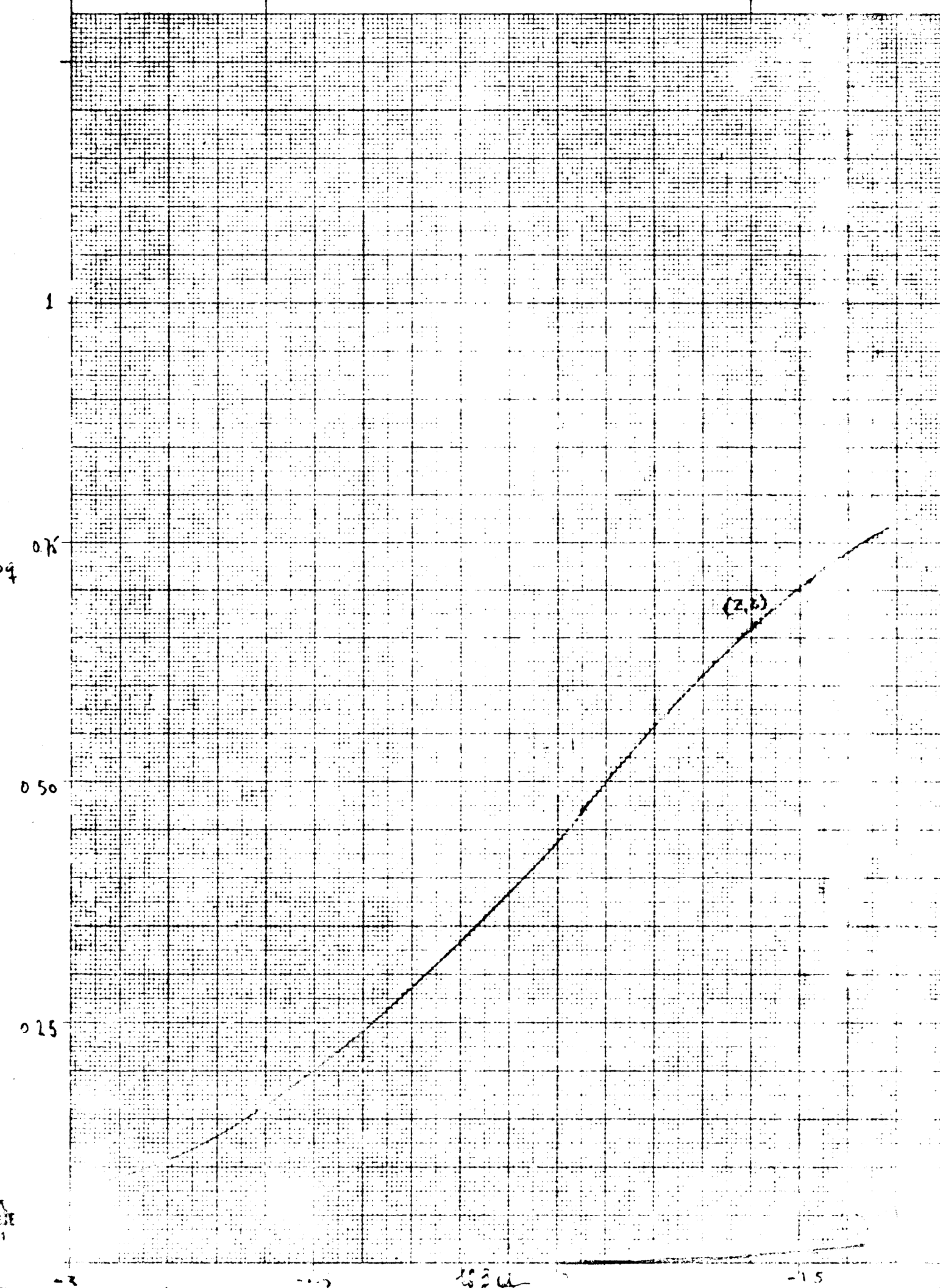


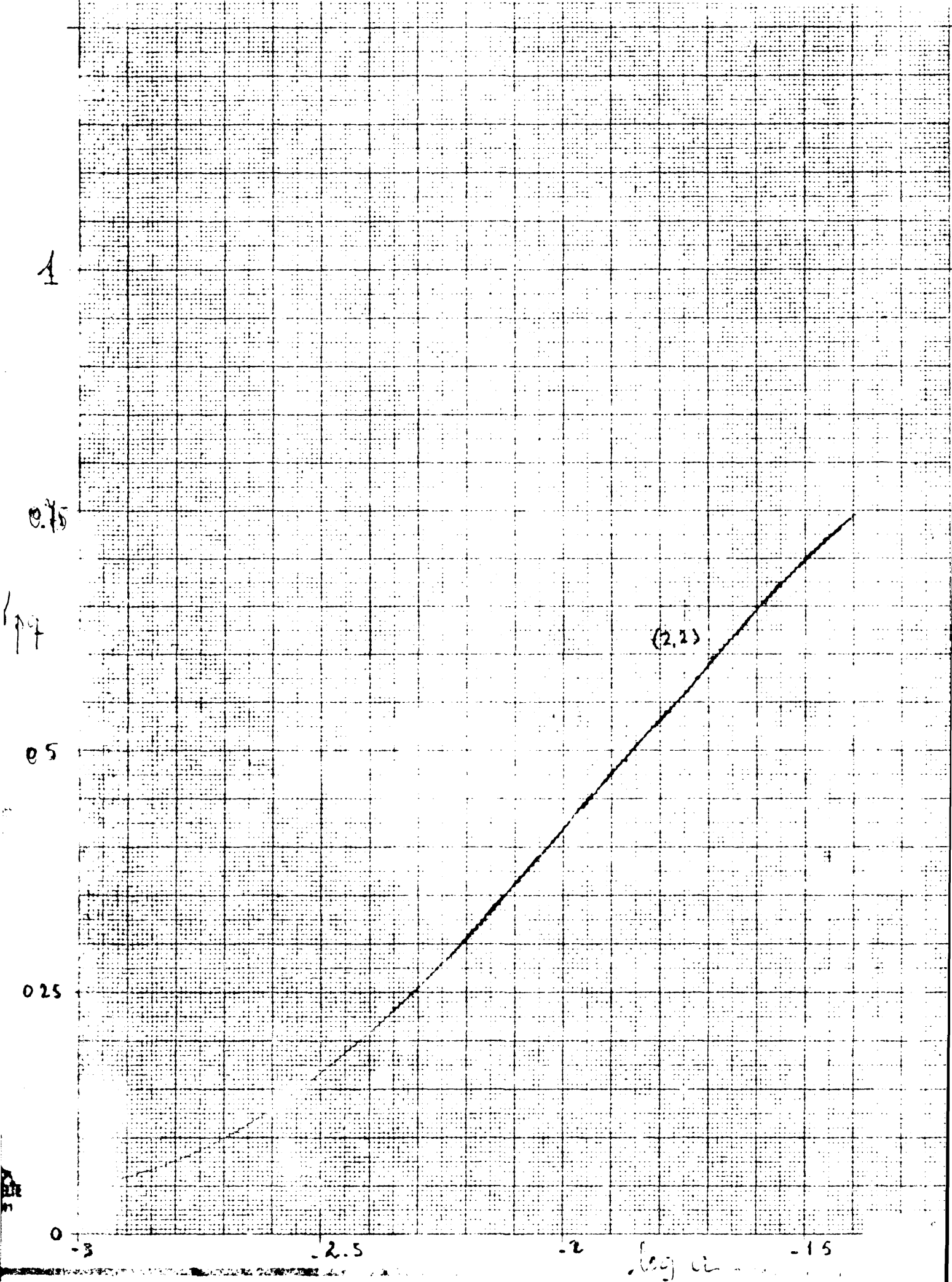
Distribución de complejos.- En las figuras 18, 19 y 20 se representa α pq frente loga para el sistema TOA.ClH a 25°, 37° y 50° C y en las figuras 21, 22 y 23 las mismas cantidades para el sistema THA.ClH.

Los cálculos se han hecho utilizando el ya mencionado programa HALTAFAL(13)

En las tablas 28-33 se pueden ver detalles de los datos de salida.







7325 01 510 A4 1 x 1 mm



1

0.75

αp9

0.5

0.25

(2,2)

(5,5)

(3,3)

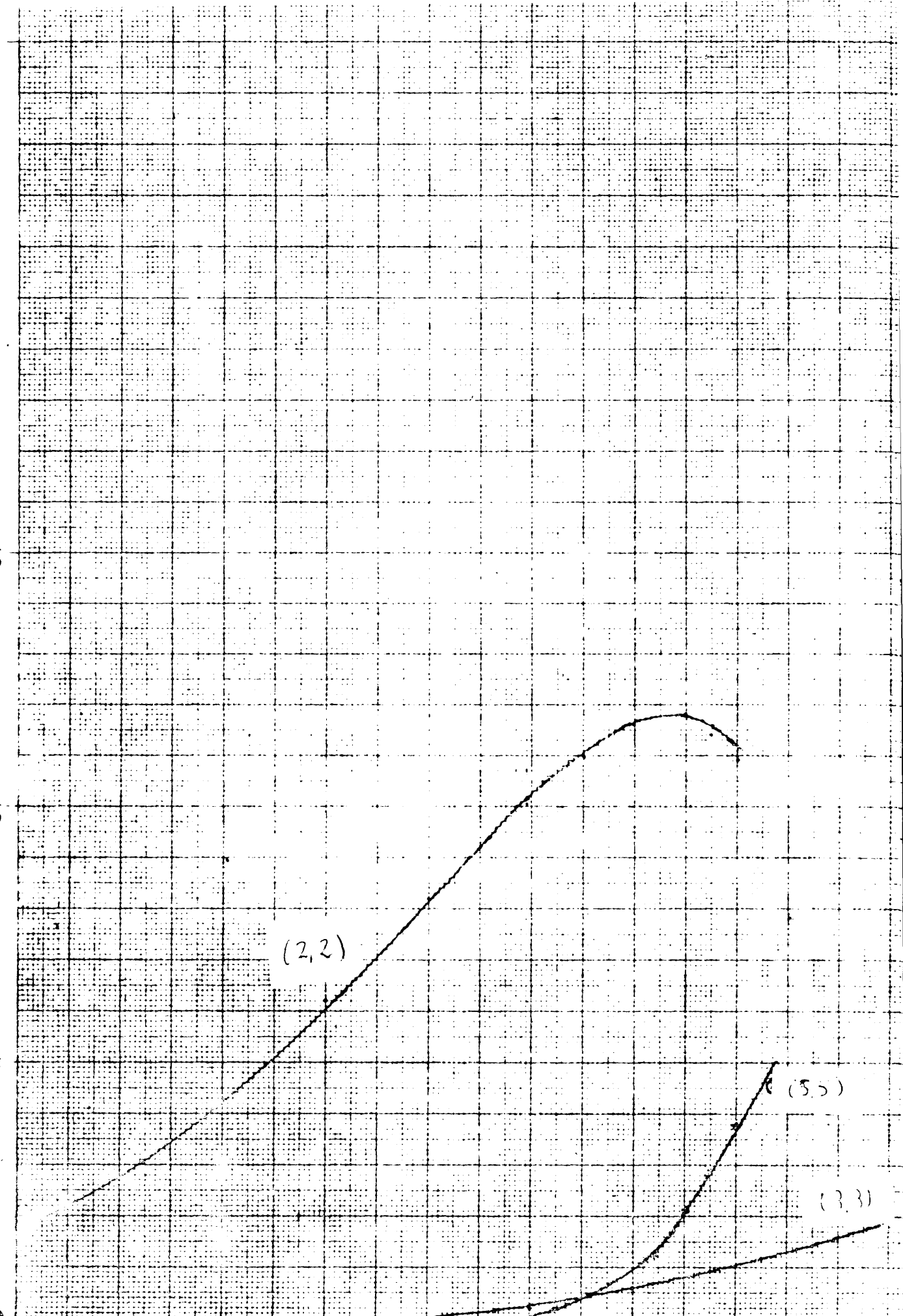
-3

-2.5

-2

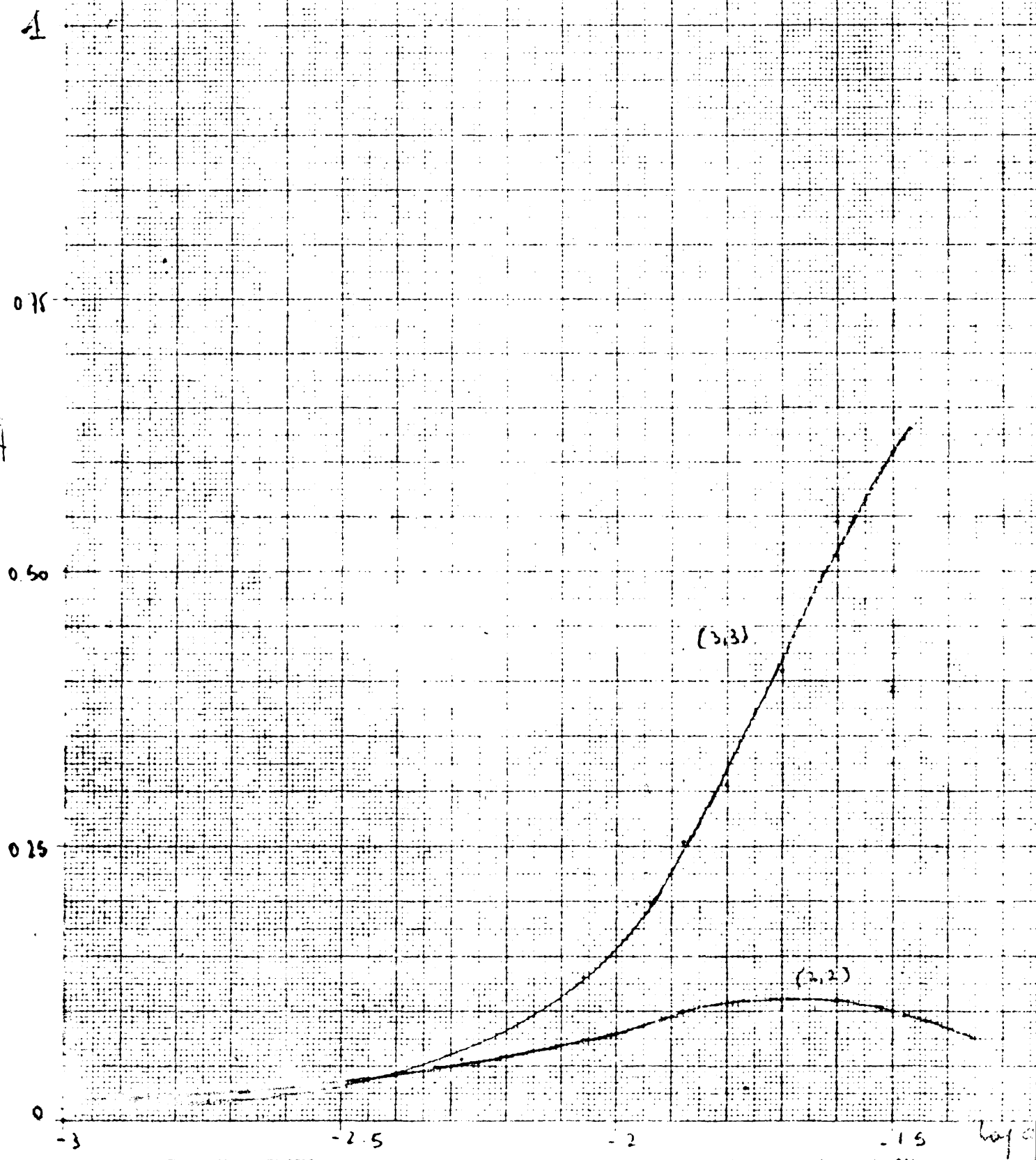
-1.5

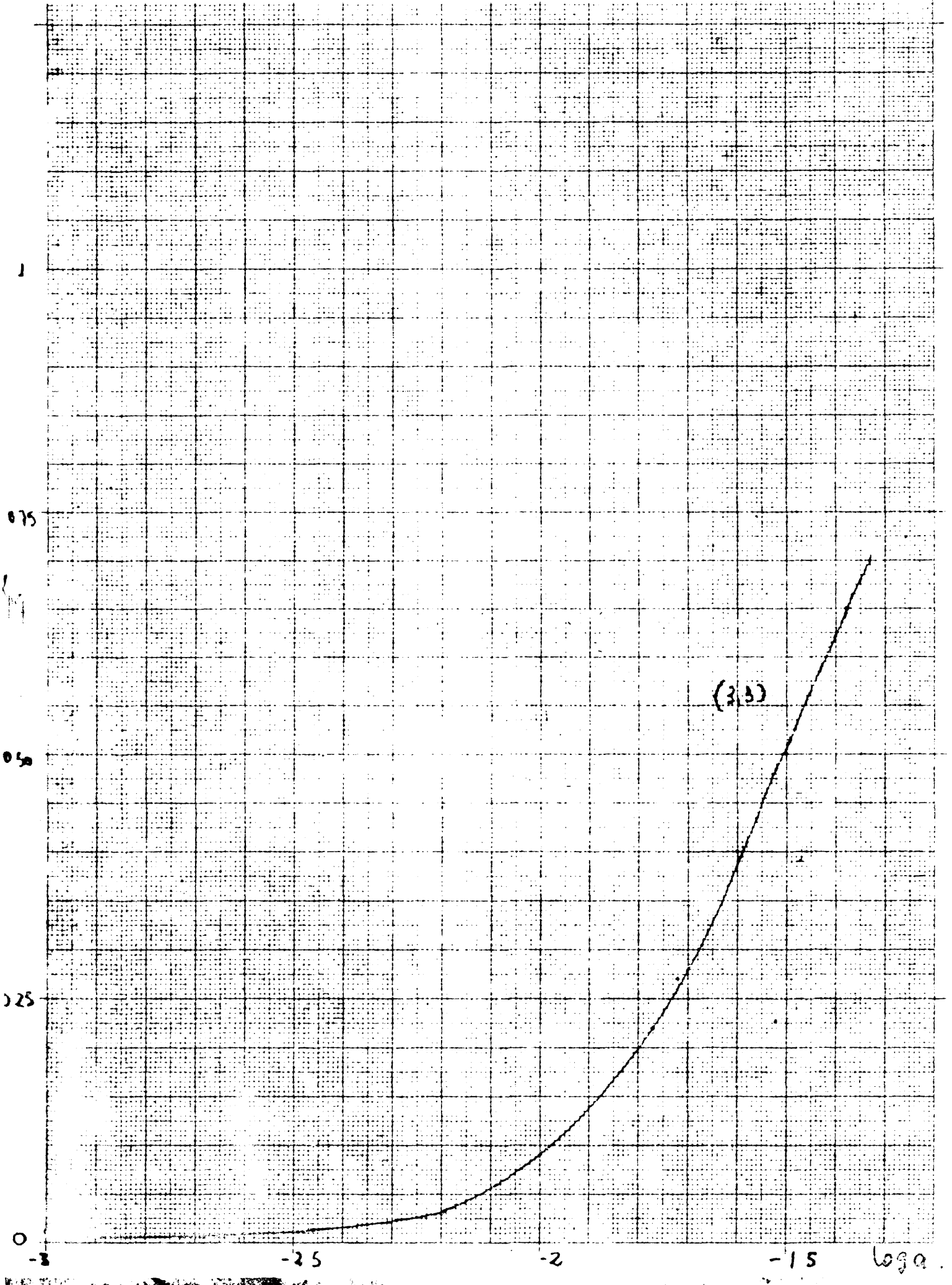
0



pg

4441





COMENTARIOS

Si miramos los resultados finales proporcionados por LETAGROP, puede decirse que al disolver TOAHCl en benceno se forman las siguientes especies:

<u>Temperatura</u>	<u>Especies</u>
25	$(\text{TOAHCl})_2$ y $(\text{TOAHCl})_5$
37	$(\text{TOAHCl})_2$ y $(\text{TOAHCl})_5$
50	$(\text{TOAHCl})_2$

Si nos detenemos a observar los datos proporcionados por HALTAFALL, vemos que a 25 y 37°C., el porcentaje del pentamero es despreciable. Por esta razón parece mas lógico decir que en el intervalo de temperaturas estudiada, solamente existen dimeros en solución en concentraciones apreciables. Aunque con la inclusión de la especie (5,5) el mínimo U_0 se hace la mitad y $S(\text{AR})$ pasa de 0.18 a 0.27, se hace un poco problemático aceptar esta especie en el rango de concentración estudiado.

Otras especies como (6,6) producen una mejora en el ajuste, pero tan poco diferente a la introducida por (5,5) que no las hemos considerado. Probablemente a concentraciones de TOAHCl en benceno mayores que 130 mM. existen todas estas especies en cantidades apreciables.

El sistema THAHCl a 25°C, nos proporciona la oportunidad de comparar el valor de la constante de dimerización de la THAHCl en benceno calculada usando dos métodos tan distintos: fuerzas electromotrices y Osmometría en fase gaseosa.

<u>Sistema</u>	<u>Método</u>	<u>Temperatura</u>	<u>log K_2</u>
THAHCl en benceno	Osmometría	25°C.	1.723 máximo 1.968
	f.e.m.e		1.78

Se ve por el cuadro que las constantes halladas osmometricamente caen dentro del valor, de las halladas electroquimicamente. No podemos de todas formas decir nada al respecto ya que las constantes osmometricas vienen con un error grande y sería arriesgado sacar alguna conclusión de momento.

poseemos el cambio de agregación que experimenta la THAHCl al aumentar la temperatura.

Utilizando los valores proporcionados por HALTAFALL, vemos que a 25°C . el dímero es la especie predominante, mientras que a 37°C . la concentración del trímero es superior a la del dímero. A 50°C . solo existe en solución la especie trímera.

Estos comentarios tratan de indicar que los métodos de computación no son absolutos, es decir que aunque ahorren mucho tiempo al químico, este nunca debe olvidar su "sentido químico" al resolver cualquier problema que se le presente en el laboratorio.

Queremos destacar también que los equilibrios dentro del campo de las aminas terciarias, presentan gran complejidad y aunque se está haciendo gran cantidad de trabajo en esta línea, el número de datos en los que se pueda confiar es aun pequeño para sacar todavía unas conclusiones definitivas.

Conclusiones

Las siguientes conclusiones pueden derivarse de nuestro trabajo:

- 1) La Osmometria en fase gaseosa es una tecnica adecuada para la determinacion de las constantes de equilibrio de autoasociacion de sistemas organicos en disolventes de constante dielectrica baja, a diferentes temperaturas.
- 2) En estudios hechos en benceno se puede considerar la temperatura de 50°C. como un limite superior de trabajo.
- 3) Los equilibrios de autoasociacion de sales de aminas terciarias en benceno, se pueden explicar por formacion de pares ionicos, observandose que a medida que la temperatura aumenta la fuerza de asociacion decrece:

Sistema TOAHCl en benceno:

$$\text{Log } K_2 = 1.636 \pm 0.10 \text{ (} 25^\circ\text{C.)}$$

$$\text{Log } K_2 = 1.606 \pm 0.10 \text{ (} 37^\circ\text{C.)}$$

$$\text{Log } K_2 = 1.560 \pm 0.08 \text{ (} 50^\circ\text{C.)}$$

- 4) Las constantes calculadas con metodos de fuerzas electromotrices, son dentro del error experimental iguales a las calculadas usando Osmometria en fase gaseosa.
- 5) A partir de las calculos realizados con HALTAFALL, se puede considerar que en los sistemas estudiados las especies predominantes en solucion son monomeras y dimeras.

Valores $\Delta R - C$

TABLA II

CURVA DE CALIBRADO bencil en benceno a 37° C

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.00379	2.12	559.36
0.007596	3.99	525.69
0.01137	5.85	514.51
0.01899	9.23	486.04
0.03048	14.60	479.00
0.03793	17.65	470.60
0.04553	20.12	441.90
0.05310	24.45	460.45
0.06073	27.79	457.60
0.0620	31.35	459.67
0.07583	34.62	456.55
0.09100	41.35	454.39

CURVA DE CALIBRADO.

Bencil en benceno a 50 ° C

TABLA III

I_C	ΔR	$\Delta R/C$
0.00379	1.72	469.65
0.00759	3.34	440.05
0.01137	4.82	423.92
0.01899	7.90	416.00
0.0348	12.42	407.48
0.03793	15.20	400,80
0004553	18.01	394.24
0.05310	20.27	389.73
0.06073	23.14	381.11
0.06820	25.70	376.83
0.07583	27,61	364,10

TABLA 1- CURVA DE CALIBRACION. Bencil en benceno 25°C.

Concentracion	ΔR	$\frac{\Delta R}{C}$	$K_1 = \text{ord}$ en el origen	$K_2 = \text{pendiente}$
0.03795	153	403.16	360.00	-111.11
0.007593	2.99	393.78		
0.01137	4.25	373.90		
0.01899	6.77	356.50		
0.03048	10.82	354.98		
0.03793	13.35	351.96		
0.04563	16.12	354.05		
0.05310	18.57	349.72		
0.06073	21.21	349.25		
0.06820	23.60	346.04		
0.07583	26.04	343.40		
0.09100	30.70	337.36		

TABLA IV.- Sistema THA-ClH en benceno a 25°C.

Conc.	ΔR	$\Delta R/C$
0.00343-	1.30	379.80
0.00797	2.25	282,30
0.01934	5.196	268.87
0.02114	5.40	255.40
0.06310	13.68	216.79
0.08033	15.65	207.27
0.09465	18,60	196.51
0.1226	22.74	180.21

TABLA V.- THA-ClH 37°C en benceno

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.00343	1.50	437.32
0:00797	3.06	383.94
0.01934	7.07	365.56
0.02114	7.35	347.68
0.03155	10.20	325.30
0.06510	18.14	287.48
0:08033	21.66	269.63
0.09465	24.94	263.49
0:1262	31.78	251.82

TABLA VI.- THA-ClH en benceno 50°C

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.00343	1.26	367.24
0.00797	2.65	332.49
0.01934	5.93	306.60
0.02114	6.40	302.74
0.03155	8.93	283.28
0.0350	9.75	278.57
0.06310	15.91	252.25
0.08033	18.82	234.34+
0.09465	21.51	227.25
0.1262	25.16	199.36

TABLA VI.- TOA-ClH en benceno a 25° C

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.002025	0.99	488.88
0.00689	2.03	294.62
0.01166	3.29	282.16
0.02535	6.80	268.24
0.03217	8.11	252.09
0.03847	9.70	252.14
0.05236	12.75	243.50
0.07128	16.17	226.85
0.09568	20.61	215.40
0.1073	22.89	213.32
0.1295	26.33	203.32

TABLA VIII - TGA-ClH en benceno 37°C

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.02025	0.92	454.32
0.00689	02.71	393.32
0.01166	4.30	368.78
0.02535	9.16	361.34
0.03217	10.94	340.06
0.03847	13.14	341.56
0.05236	16.90	322.76
0.07128	22.25	312.14
0.09568	28.60	298.91
0.1073	31.62	294.68
0.1295	36.26	280.00

TABLA IX.- TOA-ClH. a 50°C en benceno

C	ΔR	$\Delta R/C$
0.00202	0,75	370.37
0.00689	0.26	328.01
0.01166	4.08	349.91
0.06535	7,58	292.19
0.03847	11.10	238.53
0.05236	14.57	278.20
0.07128	18.85	264.44
0.09568	24.12	252.11
0.1073	26.85	250.23
0.1295	30,21	233.28

Valores numericos : $\log a$, Y , $(Z-a) \cdot a^{-2}$

TABLA X.- TOA-ClH- en benceno 25° C

Z=C	ΔR	\tilde{n}_{exp}	$A = \frac{Z}{\tilde{n}}$	$\frac{1}{\tilde{n}}$	log A
0.0202	0.99	1	0,02020	1	-2.6947
0.00689	2.03	1.253	5.498.10 ³	0.7980	-2.2698
0.01166	3.29	1.296	8.996 "	0.7716	-2.0460
0.02535	6.80	1.334	1.900 "	0.7496	-1.7213
0.03217	8.11	1.398	2.301 "	0.7153	-1.6381
0.03847	9.70	1.398	2.752 "	0.7153	-1.5604
0.05236	12.75	1.415	3.700 "	0.7067	-1.4318
0.0728	16.17	1.500	4.752 "	0.6667	-1.3231
0.09568	20.61	1.622	5.899 "	0.6165	-1.2293
0.1073	22.89	1.638	6.550 "	0.6105	-1.1838
0.1295	26.33	1.704	7.599 "	0.5868	-1.1193

TABLA XI.- TOA-ClH en benceno 25° C

Z	$\int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{\tilde{n}} d\log A$	$\log A_1$	$\log a = \log A_1 + \int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{\tilde{n}} d\log A$	a
0.00202	0	-2.6947		202×10^3
0.00689	0.3819		-2.3128	4.756 "
0.01166	0.5575		-2.1372	7.292 "
0.02535	0.8044		-1.8903	1.287×10^2
0.03217	0.8662		-1.8285	1.484 "
0.03847	0.9218		-1.7729	1.687 "
0.05236	1.0132		-1.6815	2.082 "
0.07128	1.0878		-1.6069	2.472 "
0.09568	1.480		-1.5467	2.839
0.1073	1.1759		-1.5188	3.029 "
0.1295	1.2145		-1.4802	3.310 "

TABLA XII.- TOA-ClH en benceno 25° C

Z	a	$Y = 1 + \frac{Z}{a}$	Z-a	a^2	$\frac{Z-a}{a^2}$
0.00202	2.02×10^3	1			
0:00689	4.756 "	1.4486	2.134×10^{-3}	2.262×10^6	94.34
0.01166	7.292 "	1.599	4.368 "	5.317 "	82.15
0.02535	1.287 "	1.969	1.248×10^2	$1.653 \cdot 10^4$	75.34
0:03217	1:484 "	2.1677	1.733 "	2.202 "	78,70
0.03847	1.687 "	2.2803	2.16 "	2.846 "	75.89
0:05236	2.082 "	2.5148	3.154 "	3.154 "	72.78
0:07128	2.472 "	2.8834	4.656 "	6.110 "	76.20
0.09568	2:839 "	3.3702	6.729 "	8.06 "	83.48
0.1073	3.029 "	3.5424	8.701 "	9.175 "	83.93
0.1295	3:310 "	3.5424	7.701 "	9.175 "	83.93
0.1295	3.310 "	3.912	9.640 "	1095 "	88.03

TABLA XIII- TOA-ClH 37°C en benceno

Z	R	\tilde{n}_{exp}	$A = \frac{Z}{\tilde{n}}$	$\frac{1}{\tilde{n}}$	log A
0.0020	0.92	1.00	0.00202	1	-2.6947
0.00689	2.71	1.253	0.49 $\times 10^{-3}$	0.7980	-2.2605
0.01166	4.30	1.295	900 "	0.7722	-2.0458
0.02535	9.16	1.748	145 10^2	0.5720	-1.8387
0.03217	10.94	1.368	2.3516	0.7309	-1.6290
0.03847	13.14	1.349	2.852 "	0.7413	-1.5449
0.05236	16.90	1.434	3.651 "	0.6973	-1.4376
0.07128	22.25	1.485	4.80 "	0.6734	-1.3188
0.09508	28.60	1.543	6.20 "	0.6480	-1.2077
0.1073	31.62	1.566	6.851 "	0.6385	-1.1643
0.1295	36.26	1.649	7.853 "	0.6064	-1.1050

TABLA XIV - TOA-ClH 37°C

$\frac{A_n}{A_1}$	$\int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{n} d \log A$	$\log A$	$\log a = \log A + \int_{A_1}^{A_n} \frac{1}{n} d \log A$	a
0.00202		-2.6947		2.02×10^{-3}
0.00689	0.4081		-2.2866	5.170 "
0.01166	0.5937		-2.1010	7.925 "
0.02535	0.7618		-1.9329	1.167×10^2
0.03217	0.9218		-1.7729	1.687 "
0.03847	0.9830		-1.7117	1.942 "
0.05236	1.0622		-1.6325	2.331 "
0.07128	1.1420		-1.5527	2.80 "
0.0968	1.2119		-1.4828	3.290 "
0.1073	1.2412		-1.4535	3.520 "
0.1295	1.2718		-1.4229	3.777 "

TABLA XV.- TOA-ClH en benceno 37° C

Z	a	$Y = \frac{Z}{a}$	Z - a	a^2	$\frac{Z - a}{a}$
0.00202	2.02×10^{-3}	1.000	1.		
0.00689	5.170 "	1.3320	1.720×10^{-3}	26.72×10^{-6}	64.37
0.01166	7.925 "	1.4712	3.735 "	62.80 "	59.47
0.02535	1.167×10^{-2}	2.1722	1.368 "	1.362 "	100.44
0.03217	1.687 "	1.9069	1.530 "	2.845 "	53.77
0.03847	1.942 "	1.9809	1.905 "	3.771 "	50.51
0.05236	2.332 "	2.2452	2.904 "	5.428 "	53.40
0.07128	2.801 "	2.5448	4.327 "	7.84 "	55.19
0.09568	3.290 "	2.9082	6.278 "	10.82 "	58.02
0.1073	3.520 "	3.0480	72.10 "	12.39 "	58.19
0.1295	3.777 "	3.4286	91.80	14.26 "	64.37

TABLA XVI- TOA-ClH 50° C

$Z=c$	ΔR	\bar{n}_{exp}	$A=\frac{Z}{\bar{n}}$	$\frac{1}{\bar{n}}$	$\log A$
0.00202	0,75	1,00	0.00202	1	-2.6967
0.00689	2.26	1.252	0.0055	0.7987	-2.2597
0.01166	4.08	1.166	0.0100	0.8576	-2.000
0.02535	7.58	1:334	0:0189	0:7496	-1.7236
0.03217	9.40	1.340	0.0240	0.7432	-1.6198
0.03847	11.10	1.349	0.0885	0.7412	-1.5452
0.05236	14.57	1.396	0.0375	0.7163	-1.4260
0.07128	18.859	1.440	0.0495	0.6944	-1.3054
0.09568	24.12	1.518	0.0630	0.6588	-1.2007
0:1073	26.85	1:532	0.0700	0.6527	-1.1550
0.1295	30.21	1.635	0:0790	0.6101	-1.1024

TABLA XVII - TOA-ClH en benceno 50°C

Z	$\int_{A_1}^A \frac{1}{\bar{n}} d \log A$	$\log A_1$	$\log a = \log A_1 + \int_{A_1}^A \frac{1}{\bar{n}} d \log A$	a
0.00202	0	-2.6947	-2.6947	202 $\times 10^{-3}$
0.00689	0.4104132	-2.2815	-2.285	5.230 "
0.01166	0.6425		-2.0522	8.868 "
0.02535	0.8643		-1.8304	1.478 $\times 10^{-2}$
0.03217	0.9405		-1.7542	1.761
0.03847	0.000		-1.6947	2.020 "
0.05236	1.0847		-1.6100	2.455 "
0.07128	1.1670		-1.5277	2.984 "
0.09568	1.2325		-1.4622	3.450 "
0.1073	1.2625		-1.4322	3.697 "
0.1295	1.2977		-1.3970	4.009 "

TABLA XVIII.-

TOA-ClH - 50° C en benceno.

Z	a	$Y = \frac{Z}{a}$	Z - a	$\frac{Z^2}{a^2}$	$\frac{Z - a}{2a}$
0.00202	2.020 10^{-3}	0	0	0	0
0.00689	5.230 "	1.3173	1.66×10^{-3}	27.35×10^6	60.69
0.01166	8.868 "	1.3170	2.798 "	7.868 "	35.46
0.02535	2.478 10^{-2}	1,7151	10.57 "	2.184 "	48.39
0.03217	1.761 "	1.8268	14.56 "	3.101 "	46.95
0.03847	2.020 "	1.9044	18.27 "	408 "	44.78
0.05236	2.455 "	2.1327	27.81 "	6,027 "	46.14
0.07128	2.984 "	2.3887	41.44 "	890 "	46.36
0.09568	3.450 "	2.7733	61.18 "	1.190 "	51.41
0.1073	3.697 "	2.9023	7033 "	1.367 51.44	51.44
0.1295	4.009 "	3.230	89.41 "	1.607 "	53.63

Valores numericos de la funcion (Y-1)

TABLA XIX.- NORMALIZACION TOA-ClH en benceno 25° C

Z	a	$Y_1 = \frac{Z}{a}$	Y-1	$\log(Y-1)$	$\log a$
0.00202	$2.02 \cdot 10^3$	1	0		-2.6947
0.00689	4.756 "	1.4486	0.4486	-0.3482	-2.3128
0.01166	7.292 "	1.599	0.599	-0.2226	-2.1372
0.02537	$1.287 \cdot 10^2$	1.969	0.969	-0.0137	-1.8903
0.03217	1.484 "	2.1677	1.1677	-0.0670	-1.8286
0.03847	1.687 "	2.2803	1.2803	-0.1070	-1.7729
0.05236	2.082 "	2.5148	1.5148	-0.1701	-1.6815
0.07128	2.472 "	2.8834	1.8834	0.2748	-1.6069
0.09568	2.839 "	3.3702	1.3702	0.3747	-1.5467
0.1073	3.029 "	3.5424	3.5424	0.4052	-1.5188
0.1295	3.310 "	3.912	2.912	0.4641	-1.4802

TABLA XX.- NORMALIZACION TOA en benceno 37° C

Z	a	$Y = \frac{Z}{a}$	$Y-1$	$\log Y-1$	$\log a$
0.00202	$2.02 \cdot 10^3$	1.00	0.00		
0.00689	5.170 "	1.132	0.332	-0.4789	-2.2866
0.01166	7.925 "	1.472	0.472	-0.3261	-2.1010
0.02537	1.167 "	2.1732	1.1722	0.0689	-1.9329
0.03217	1.687 "	1.9069	0.9069	-0.0425	-1.7729
0.03847	1.942 "	1.9809	0.9809	-0.0084	-1.7117
0.05236	2.332 "	2.2452	1.2452	0.0952	-1.6325
0.07128	3.801 "	2.5448	1.5448	1.8686	-1.5527
0.09568	3.290 "	2.9082	1.9082	0.2705	-1.48 28
0.1073	3.520 "	3.0480	2.0480	0.3013	-1.4535
0.1295	3.777 "	3.4286	2.4286	0.3852	-1.4229

SOURCE PROGRAM

SC: SOURCE STATEMENT

```

000000 'BEGIN'
000000 'COMMENT' NORMALIZATION FOR OSMOMETRY., Species (2.2) (5.5)
000000 'REAL' LN10,A,AD,AMAX,R,LOGA,LOGR,STEPS,LOGAO.,
000001 'INTEGER' L,LO,LMAX,STEPL.,
000002 SYSACT(1,8,60)。，SYSACT(1,6,120)。，SYSACT(1,12,1)。，
000005 LN10. = LN(10)。，
000006 START. IN INTEGER(0,LO)。，
000007 'IF' LO'LESS'-1' THEN' 'GOTO' STOP.，
000008 IN INTEGER(0,STEPL)。，
000009 IN INTEGER(0,LMAX)。，
000010 IN REAL(0,LOGAO)。，IN REAL(0,STEPS)。，IN REAL(0,AMAX)。，
000013 L. = LO-STEPL.，
000014 NEWL. L. = L+STEPL.，
000015 'IF' L'GREATER' LMAX' THEN' 'GOTO' START.，
000016 OUTSTRING(1,('L=')'')。 OUTREAL(1,L)。，SYSACT(1,14,2)。，
000019 OUTSTRING(1,(' ' R LOGR LOGA
000019 L')')'')。，
000020 SYSACT(1,14,1)。，
000021 CALC. 'FOR' LOGA. = LOGAO' STEP' STEPS' UNTIL' AMAX' DO'
000021 'BEGIN'
000021 A. = EXP(LOGA*LN10)。，
000022 R. = 2*A+5*L*A*A*A*A.，
000023 LOGR. = (LN(R)/LN10)。，
000024 OUTREAL(1,R)。，OUTREAL(1,LOGR)。，OUTREAL(1,LOGA)。，OUTREAL(1,L)。，
000028 SYSACT(1,14,1)。，
000029 'END'
000029 SYSACT(1,14,1)。，
000030 'GOTO' NEWL.，
000031 STOP. 'END' NORMAL.，

```

+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+1.000000'+01
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+1.000000'+01
+5.023799'-03	-2.298968'+00	-2.599998'+00	+1.000000'+01
+7.962208'-03	-2.098966'+00	-2.399997'+00	+1.000000'+01
+1.261933'-02	-1.898963'+00	-2.199996'+00	+1.000000'+01
+2.000071'-02	-1.698954'+00	-1.999996'+00	+1.000000'+01
+3.170140'-02	-1.498921'+00	-1.799995'+00	+1.000000'+01
+5.025029'-02	-1.298791'+00	-1.599994'+00	+1.000000'+01
+7.974821'-02	-1.098278'+00	-1.399993'+00	+1.000000'+01
+1.269859'-01	-8.962439'-01	-1.199993'+00	+1.000000'+01
+2.050036'-01	-6.882384'-01	-9.999931'-01	+1.000000'+01
+3.405338'-01	-4.577550'-01	-7.999931'-01	+1.000000'+01
+7.014523'-01	-1.540018'-01	-5.999931'-01	+1.000000'+01
+2.052248'+00	+3.122301'-01	-3.999931'-01	+1.000000'+01
+9.186895'+00	+9.631689'-01	-1.999931'-01	+1.000000'+01
LL=+2.000000'+01			

	R	LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+2.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+2.000000'+01	
+5.023799'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+2.000000'+01	
+7.962219'-03	-2.098965'+00	-2.399997'+00	+2.000000'+01	
+1.261941'-02	-1.898960'+00	-2.199996'+00	+2.000000'+01	
+2.000121'-02	-1.698943'+00	-1.999996'+00	+2.000000'+01	
+3.170455'-02	-1.498878'+00	-1.799995'+00	+2.000000'+01	
+5.027819'-02	-1.298620'+00	-1.599994'+00	+2.000000'+01	
+7.987380'-02	-1.097595'+00	-1.399993'+00	+2.000000'+01	
+1.277784'-01	-8.935423'-01	-1.199993'+00	+2.000000'+01	
+2.100040'-01	-6.777722'-01	-9.999931'-01	+2.000000'+01	
+3.800838'-01	-4.201207'-01	-7.999931'-01	+2.000000'+01	
+9.005190'-01	-4.550712'-02	-5.999931'-01	+2.000000'+01	
+3.308271'+00	+5.196010'-01	-3.999931'-01	+2.000000'+01	
+1.711184'+01	+1.233296'+00	-1.999931'-01	+2.000000'+01	
LL=+3.000000'+01				

	R	LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+3.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+3.000000'+01	
+5.023799'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+3.000000'+01	
+7.962233'-03	-2.098964'+00	-2.399997'+00	+3.000000'+01	
+1.261949'-02	-1.898958'+00	-2.199996'+00	+3.000000'+01	
+2.000170'-02	-1.698932'+00	-1.999996'+00	+3.000000'+01	
+3.170771'-02	-1.498834'+00	-1.799995'+00	+3.000000'+01	
+5.029810'-02	-1.298448'+00	-1.599994'+00	+3.000000'+01	
+7.999938'-02	-1.096913'+00	-1.399993'+00	+3.000000'+01	
+1.283709'-01	-8.908568'-01	-1.199993'+00	+3.000000'+01	
+2.150043'-01	-6.675524'-01	-9.999931'-01	+3.000000'+01	
+4.116337'-01	-3.854890'-01	-7.999931'-01	+3.000000'+01	
+1.099955'+00	+4.122900'-02	-5.999931'-01	+3.000000'+01	
+4.564291'+00	+6.593732'-01	-3.999931'-01	+3.000000'+01	
+2.502401'+01	+1.398578'+00	-1.999931'-01	+3.000000'+01	
LL=+4.000000'+01				

	R	LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+4.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+4.000000'+01	
+5.023799'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+4.000000'+01	

+2.000000'-02	-1.698922'+00	-1.999996'+00	+4.000000'+01
+3.171086'-02	-1.498791'+00	-1.799995'+00	+4.000000'+01
+5.031801'-02	-1.298275'+00	-1.599994'+00	+4.000000'+01
+8.012496'-02	-1.096231'+00	-1.399993'+00	+4.000000'+01
+11.293634'-01	-8.881883'-01	-1.199993'+00	+4.000000'+01
+22.200046'-01	-6.575679'-01	-9.999931'-01	+4.000000'+01
+44.431837'-01	-3.534163'-01	-7.999931'-01	+4.000000'+01
+11.298651'+00	+1.134926'-01	-5.999931'-01	+4.000000'+01
+5.020317'+00	+7.649466'-01	-3.999931'-01	+4.000000'+01
+3.296177'+01	+1.518010'+00	-1.999931'-01	+4.000000'+01
L=+5.000000'+01			

R		LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+5.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+5.000000'+01	
+5.023803'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+5.000000'+01	
+7.962256'-03	-2.098963'+00	-2.399997'+00	+5.000000'+01	
+11.261965'-02	-1.898952'+00	-2.199996'+00	+5.000000'+01	
+2.000271'-02	-1.698910'+00	-1.999996'+00	+5.000000'+01	
+3.171402'-02	-1.498748'+00	-1.799995'+00	+5.000000'+01	
+5.033791'-02	-1.298104'+00	-1.599994'+00	+5.000000'+01	
+8.025061'-02	-1.095551'+00	-1.399993'+00	+5.000000'+01	
+11.301559'-01	-8.855358'-01	-1.199993'+00	+5.000000'+01	
+22.250050'-01	-6.478078'-01	-9.999931'-01	+5.000000'+01	
+44.747337'-01	-3.235499'-01	-7.999931'-01	+5.000000'+01	
+11.497718'+00	+1.754302'-01	-5.999931'-01	+5.000000'+01	
+7.076339'+00	+8.498087'-01	-3.999931'-01	+5.000000'+01	
+44.088674'+01	+1.611582'+00	-1.999931'-01	+5.000000'+01	
L=+6.000000'+01				

R		LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+6.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+6.000000'+01	
+5.023806'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+6.000000'+01	
+7.962271'-03	-2.098962'+00	-2.399997'+00	+6.000000'+01	
+11.261973'-02	-1.898949'+00	-2.199996'+00	+6.000000'+01	
+2.000321'-02	-1.698900'+00	-1.999996'+00	+6.000000'+01	
+3.171717'-02	-1.498705'+00	-1.799995'+00	+6.000000'+01	
+5.035782'-02	-1.297932'+00	-1.599994'+00	+6.000000'+01	
+8.037420'-02	-1.094872'+00	-1.399993'+00	+6.000000'+01	
+11.309484'-01	-8.828997'-01	-1.199993'+00	+6.000000'+01	
+22.300053'-01	-6.382619'-01	-9.999931'-01	+6.000000'+01	
+44.062836'-01	-2.956062'-01	-7.999931'-01	+6.000000'+01	
+11.696784'+00	+2.296265'-01	-5.999931'-01	+6.000000'+01	
+8.332359'+00	+9.207677'-01	-3.999931'-01	+6.000000'+01	
+44.881172'+01	+1.688523'+00	-1.999931'-01	+6.000000'+01	
L=+7.000000'+01				

R		LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+7.000000'+01	
+3.169797'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+7.000000'+01	
+5.023806'-03	-2.298967'+00	-2.599998'+00	+7.000000'+01	
+7.962282'-03	-2.098961'+00	-2.399997'+00	+7.000000'+01	
+11.261980'-02	-1.898946'+00	-2.199996'+00	+7.000000'+01	
+2.000370'-02	-1.698889'+00	-1.999996'+00	+7.000000'+01	
+3.170833'-02	-1.498661'+00	-1.799995'+00	+7.000000'+01	
+5.037773'-02	-1.297760'+00	-1.599994'+00	+7.000000'+01	
+8.030179'-02	-1.094194'+00	-1.399993'+00	+7.000000'+01	

+31.378336'-01	-2.693520'-01	-7.999931'-01	+7.000000'+01
+11.895851'+00	+2.778041'-01	-5.999931'-01	+7.000000'+01
+91.588382'+00	+9.817456'-01	-3.999931'-01	+7.000000'+01
+95.673667'+01	+1.753863'+00	-1.999931'-01	+7.000000'+01
L=+8.000000'+01			

R		LOGR	LOGA	L
+22.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+8.000000'+01	
+33.169799'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+8.000000'+01	
+55.023810'-03	-2.298966'+00	-2.599998'+00	+8.000000'+01	
+77.962293'-03	-2.098961'+00	-2.399997'+00	+8.000000'+01	
+11.261989'-02	-1.898944'+00	-2.199996'+00	+8.000000'+01	
+12.000420'-02	-1.698878'+00	-1.999996'+00	+8.000000'+01	
+33.172348'-02	-1.498619'+00	-1.799995'+00	+8.000000'+01	
+55.039763'-02	-1.297589'+00	-1.599994'+00	+8.000000'+01	
+68.062738'-02	-1.093517'+00	-1.399993'+00	+8.000000'+01	
+11.325334'-01	-8.776744'-01	-1.199993'+00	+8.000000'+01	
+12.400060'-01	-6.197776'-01	-9.999931'-01	+8.000000'+01	
+15.693835'-01	-2.445952'-01	-7.999931'-01	+8.000000'+01	
+12.094918'+00	+3.211671'-01	-5.999931'-01	+8.000000'+01	
+11.084441'+01	+1.035205'+00	-3.999931'-01	+8.000000'+01	
+16.466165'+01	+1.810647'+00	-1.999931'-01	+8.000000'+01	
L=+9.000000'+01				

R		LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+9.000000'+01	
+3.169799'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+9.000000'+01	
+5.023810'-03	-2.298966'+00	-2.599998'+00	+9.000000'+01	
+7.962308'-03	-2.098960'+00	-2.399997'+00	+9.000000'+01	
+1.261996'-02	-1.898941'+00	-2.199996'+00	+9.000000'+01	
+2.000471'-02	-1.698867'+00	-1.999996'+00	+9.000000'+01	
+3.172664'-02	-1.498576'+00	-1.799995'+00	+9.000000'+01	
+5.041754'-02	-1.297417'+00	-1.599994'+00	+9.000000'+01	
+8.075302'-02	-1.092841'+00	-1.399993'+00	+9.000000'+01	
+1.333259'-01	-8.750850'-01	-1.199993'+00	+9.000000'+01	
+2.450863'-01	-6.108223'-01	-9.999931'-01	+9.000000'+01	
+4.009336'-01	-2.211735'-01	-7.999931'-01	+9.000000'+01	
+2.293985'+00	+3.605906'-01	-5.999931'-01	+9.000000'+01	
+1.210843'+01	+1.082799'+00	-3.999931'-01	+9.000000'+01	
+7.258656'+01	+1.860856'+00	-1.999931'-01	+9.000000'+01	
L=+1.000000'+02				

R		LOGR	LOGA	L
+2.000002'-03	-2.698969'+00	-3.000000'+00	+1.000000'+02	
+3.169799'-03	-2.498968'+00	-2.799999'+00	+1.000000'+02	
+5.023814'-03	-2.298966'+00	-2.599998'+00	+1.000000'+02	
+7.962319'-03	-2.098959'+00	-2.399997'+00	+1.000000'+02	
+1.262004'-02	-1.898939'+00	-2.199996'+00	+1.000000'+02	
+2.000821'-02	-1.698856'+00	-1.999996'+00	+1.000000'+02	
+3.172979'-02	-1.498532'+00	-1.799995'+00	+1.000000'+02	
+5.043744'-02	-1.297246'+00	-1.599994'+00	+1.000000'+02	
+8.087861'-02	-1.092165'+00	-1.399993'+00	+1.000000'+02	
+1.341184'-01	-8.725113'-01	-1.199993'+00	+1.000000'+02	
+2.980067'-01	-6.020480'-01	-9.999931'-01	+1.000000'+02	
+4.324835'-01	-1.989507'-01	-7.999931'-01	+1.000000'+02	
+2.400051'+00	+3.967313'-01	-5.999931'-01	+1.000000'+02	
+1.209645'+01	+1.125690'+00	-3.999931'-01	+1.000000'+02	
+2.001188'+01	+1.905858'+00	-1.999931'-01	+1.000000'+02	

Valores U_0 y (Z) obtenidos al aplicar LETAGROP

TABLA XXII

THA. CLH	2 20	Y
(2.2) (5.5)	0 =3.7875	0.8420
(2.2) (4.4)	3.7638	0.8423
(2,2) (3.3)	2.4640 10^1	0.20193
(2.2)(3.3)(4,4)	4.9234 "	0.31577
(2,2)(4,4)(5,5)	1.61699 "	0.13821
(33,)(4,4)(5,5)	1.0793	0.41176
(22)(33) (55)	1.2082 10^1	0.1439
(2.2)	3.0054	0.777
(2.2)(66)	2.9816	0.7223
(33)	6.825	2.57

TABLA XXIII.-

THA.ClH.

a 37°C

Especies	U	G(Y)
(2,2)	1.3696 10 ¹	1.3386
(2,2)(4,4)	3.3797	1,1716
(2,2)(55)	1.0476 "	1.2339
(2,2)(3,3)(4,4)	constantes negativas	
(2,2)(33)(55)	" "	
(2,2) (3,3)	4.3038 10 ¹	0.2536
(3,3)(4,4)(5,5)	constantes negativas	
(2,2)(6,6)	6.4143	0.900
(3,3)	1.7827	0.7328

TABLA XIV-

THA.ClH. benceno 50° C

Especies	U _o	G(%)
(3,3)	8.8252 -	1.1242
(2,2)	2.799 10 ¹	1.9161
(2,2)(3.3)	constantes negativas	

TABLA XXV. TOA-C1H 25.

CALCULOS LETAGROP

Especies	U.	$\zeta(Y)$
(2,2)(3,3)	2.8862 10^1	0.17
(2,2) (4,4)	2.4776 "	0,1659
(2,2)(5,5)	2.35 "	0.1610
2.2	1.188 0,37	0,37
(1,2)(6,6)	2.4049 "	0,1634
(2,2)(7,7)	1.071 "	0.34
(2,2)(3,3)(5,5)	2.3696 "	0,17
(2,2)(44)(55)	2.3661 "	0.1717
(2,2)(3,3)(4,4)	2.4776 "	0.1759
(3,3)(44) 55	montante negativa	

TABLA XXVI-

TOA.C1H a 37°C

Especies	U		G(Z)
(2,2)(3,3)	5.0391	10^1	0.2378
(2,2)(3,3)(4,4)	constante negativa		
(22) (44)(55)	2	"	
(3.3)(44)(55)	"	"	
(2.2(3.3)	4,9987	10^1	0.2359
(2,2)(4,4)	4.3346	"	0.2195
(3.2)(45)	5.2432	"	0.1826
(2,2)(6,6)	3.3362	"	0.1925
(2.2)	7.4133	"	0.2721
(3.3)	5.0376	"	0.97

TABLA XXVII-

TOA.ClH- en C_6H_6 50° C

Especies	U	GLY)
(2,2)(3,3)	9.410 10 ¹	0.27805
(33)	1.4231 "	1.3563
(2.2)	9.1410 "	0.30670
(2.2)(4.4)	9.4126 "	0.3232

Tabla comparativa de constantes de equilibrio

TABLA XXVIII

Sistema	Temperatura	Metodo	Especies	Constantes
TOA-CLH	25	Grafico	(2,2)	$\text{Log } \beta_1 = 1.583$
		Normaliz.	(2,2) (5,5)	$\text{Log } \beta_1 = 1.65$ $\text{Log } \beta_5 = 4.95$
		Computadora	(2,2) (5,5)	$\text{Log } \beta_1 = 1.6363 \pm 0.10$ $\text{Log } \beta_5 = 4.90 \pm 0.127$
	37	Grafico	(2,2)	$\text{Log } \beta_1 = 1.443$
		Normaliz.	(2,2) (5,5)	$\text{Log } \beta_1 = 1.55$ $\text{Log } \beta_5 = 4.15$
		Computadora	(2,2) (5,5)	$\text{Log } \beta_1 = 1.606 \pm 0.10$ $\text{Log } \beta_5 = 4.099 \text{ max } 4.60$
	50	Grafico (2,2)		$\text{Log } \beta_1 = 1.362$
		Computadora	(2,2)	$\text{Log } \beta_1 = 1.562 \pm 0.100$
THA-CLH	25	Computadora	(2,2) (3,3) (5,5)	$\text{Log } \beta_1 = 1.723 \text{ max } 1.$ $\text{Log } \beta_3 = 2.388 \text{ max } 2.971$ $\text{Log } \beta_5 = 5.609 \text{ max } 5.967$
	37	Computadora	(2,2) (3,3)	$\text{Log } \beta_1 = 0.715 \text{ max } 2.230$ $\text{Log } \beta_3 = 2.563 \text{ max } 3.$
	50	Computadora	(3,3)	$\text{Log } \beta_3 = 2.563 \pm 0.14$

Datos de salida suministrados por HALTAFALL

2 LDSTA

4.329 1 2.00

8.071 3 5.00

0 FASTA

LOG A	1	PC/TCT 11	PC/TOT 21
-3.0335464		0.0741865	0.0000000
-2.3608513		0.2738822	0.0000106
-2.1618243		0.3735737	0.0000569
-2.0460493		0.4377226	0.0001484
-1.9652466		0.4838436	0.0002867
-1.9035346		0.5192482	0.0004712
-1.8537971		0.5475978	0.0007007
-1.8122363		0.5710084	0.0009737
-1.7766127		0.5907562	0.0012884
-1.7454791		0.6077171	0.0016434
-1.7178577		0.6224894	0.0020372
-1.6930590		0.6354942	0.0024684
-1.6705777		0.6470419	0.0029355
-1.6500289		0.6573790	0.0034372
-1.6311166		0.6666932	0.0039724
-1.6136075		0.6751325	0.0045399
-1.5973113		0.6828258	0.0051387
-1.5820822		0.6898499	0.0057675
-1.5677919		0.6962936	0.0064253
-1.5543356		0.7022231	0.0071113
-1.5416253		0.7076542	0.0078244
-1.5295859		0.7127544	0.0085637
-1.5181533		0.7174441	0.0093284
-1.5072718		0.7217984	0.0101177
-1.4968934		0.7258476	0.0109306

TUA CLH A 37 CSMC METRIA

2 LOSTA

4.040 1 2.00

1.258 4 5.00

0 FASTA

LOG A	1	PC/TCT	11	PC/TCT	21
-3.0315257		0.0658811		0.0000000	
-2.3545020		0.2631819		0.0000177	
-2.1537759		0.3617986		0.0000974	
-2.0370324		0.4258205		0.0002567	
-1.9556032		0.4720474		0.0004994	
-1.8934525		0.5076133		0.0008249	
-1.8433947		0.5361179		0.0012312	
-1.8015959		0.5556507		0.0017154	
-1.7657943		0.5794806		0.0022745	
-1.7345287		0.5964802		0.0029057	
-1.7068118		0.6112481		0.0036060	
-1.6819472		0.6242076		0.0043725	
-1.6594249		0.6356700		0.0052023	
-1.6388563		0.6458844		0.0060929	
-1.6199425		0.6550404		0.0070417	
-1.6024478		0.6632882		0.0080463	
-1.5861800		0.6707587		0.0091047	
-1.5709920		0.6775306		0.0102139	
-1.5567540		0.6836944		0.0113721	
-1.5433602		0.6893181		0.0125770	
-1.5307217		0.6944590		0.0138268	
-1.5187625		0.6991662		0.0151193	
-1.5074178		0.7034816		0.0164528	
-1.4966314		0.7074415		0.0178252	
-1.4863545		0.7110776		0.0192350	

1 LOSTA
3.662 1 2.00
0 FASTA

LOG A	1	PC/TCT	11
-3.0288252		0.0641354	
-2.3458069		0.2483037	
-2.1425745		0.3453081	
-2.0243880		0.4091216	
-1.9419340		0.4556810	
-1.8789946		0.4917569	
-1.8282862		0.5209719	
-1.7859251		0.5452500	
-1.7496183		0.5658846	
-1.7178865		0.5837374	
-1.6897297		0.5994028	
-1.6644423		0.6133039	
-1.6415093		0.6257486	
-1.6205376		0.6369851	
-1.6012251		0.6472020	
-1.5833339		0.6565488	
-1.5666734		0.6651452	
-1.5510855		0.6730989	
-1.5364487		0.6804710	
-1.5226535		0.6873376	
-1.5096104		0.6937552	
-1.4972430		0.6997717	
-1.4854863		0.7054282	
-1.4742838		0.7107598	
-1.4635885		0.7157905	

3 LOSTA

TABLE 31

5.642	1	2.00
1.330	2	3.00
5.150	5	5.00

0 FASTA

LOG A	1	PC/TOT 11	PC/TOT 21	PC/TOT 31
-3.0424792		0.0927907	0.0002975	C.0000016
-2.3887065		0.3139778	0.0045363	0.0004888
-2.1980154		0.4121351	0.0092371	C.0023950
-2.0880151		0.4702327	0.0135771	0.0058423
-2.0119526		0.5085556	0.0174943	C.0106855
-1.9545010		0.5351651	0.0210134	C.0167224
-1.9087647		0.5540794	0.0241723	C.0237461
-1.8710540		0.5676134	0.0270090	C.0315649
-1.8391758		0.5772017	0.0295571	C.0400050
-1.8117056		0.5838404	0.0318492	C.0489206
-1.7876835		0.5882012	0.0339119	C.0581821
-1.7664257		0.5907770	0.0357691	0.0676800
-1.7474186		0.5919649	0.0374444	C.0773311
-1.7302853		0.5920366	0.0389559	C.0870576
-1.7147269		0.5912225	0.0403212	C.0968020
-1.7005093		0.5896996	0.0415558	0.1065165
-1.6874449		0.5876088	0.0426730	C.1161630
-1.6753809		0.5850632	0.0436849	C.1257113
-1.6641918		0.5821544	0.0446022	0.1351379
-1.6537729		0.5789567	0.0454342	C.1444248
-1.6440365		0.5755211	0.0461894	0.1535584
-1.6349096		0.5719235	0.0468747	C.1625262
-1.6263247		0.5681863	0.0474981	0.1713290
-1.6182315		0.5643418	0.0480641	C.1799542
-1.6105813		0.5604219	0.0485784	C.1884019

THA CLH A 37 CSMCMETRIA

2 LOSTA

C.590 1 2.00

7.363 2 3.00

0 FASTA

LOG A	1	PC/TCT 11	PC/TOT 21
-3.0060023	0.0114783	0.0021192	
-2.2732548	0.0558755	0.0557520	
-2.0618814	0.0806727	0.1309602	
-1.9468141	0.0942180	0.1993489	
-1.8707553	0.1018948	0.2568567	
-1.8150535	0.1063657	0.3048191	
-1.7715860	0.1089804	0.3451886	
-1.7361863	0.1104605	0.3795900	
-1.7064550	0.1112213	0.4092862	
-1.6808993	0.1115130	0.4352315	
-1.6585487	0.1114845	0.4580996	
-1.6387172	0.1112396	0.4784498	
-1.6209106	0.1108488	0.4967230	
-1.6047763	0.1103533	0.5132196	
-1.5900359	0.1097872	0.5282140	
-1.5764762	0.1091732	0.5419182	
-1.5639285	0.1085275	0.5545049	
-1.5522572	0.1078622	0.5661166	
-1.5413518	0.1071857	0.5768716	
-1.5311211	0.1065046	0.5868694	
-1.5214890	0.1058236	0.5961941	
-1.5123924	0.1051456	0.6049129	
-1.5037739	0.1044747	0.6131002	
-1.4955897	0.1038113	0.6207960	
-1.4877986	0.1031572	0.6280507	

THACH A 50.05MCMETRIA

1 LOSTA

3.600 2 3.00

0 FASTA

TABLE 33

LOG A	1	PC/TCT	11
-3.0004840		0.0010762	
-2.2372960		0.0349401	
-2.0026354		0.0963972	
-1.8728763		0.1624107	
-1.7874806		0.2232042	
-1.7255774		0.2764763	
-1.6777895		0.3225769	
-1.6392406		0.3625261	
-1.6071462		0.3973205	
-1.5797618		0.4278782	
-1.5559582		0.4549030	
-1.5349565		0.4789673	
-1.5161912		0.5005645	
-1.4992587		0.5200478	
-1.4838469		0.5377301	
-1.4697166		0.5538602	
-1.4566795		0.5686432	
-1.4445854		0.5822491	
-1.4333121		0.5948203	
-1.4227594		0.6064767	
-1.4128439		0.6173202	
-1.4034973		0.6274306	
-1.3946559		0.6369021	
-1.3862729		0.6457832	
-1.3783043		0.6541318	

B I B L I O G R A F I A

- 1) K.B. Brown et al. Report Ornl 1734 (1.954)
- 2) K.B. Brown et al. Proc. Second United Nations Intern. Conference on The
Peaceful uses of Atomic Energy n° 13 (U.N.Genova 1958) pga.472
- 3) C.F. Coleman, Atomic Energy Review 2, (1964), 3
- 4) H. FREISER Anal. Chem. 1966, R 192
- 5) Y.G.FROLOV, A.V. OCHKIN, V. V Serguiesvky, Atomic Energy Review 7, (1969)
71-138.
- 6) G. KOCH Radiochin Acta 4, (1965), 28
- 7) P.TH.Gerontopulos and L. Rigali. Radiochim Acta 3. (1964). 122
- 8) L.G. Sillen. Acta chem Scand 15. (1961). 1981-1992
- 9) L.Ciavatta Arkiv för Kemi Band 20 n° 34
- 10) L.G. Sillen Acta chem .Scand. 10 (1956) 186-202
- 11) N.Ingri, L. G. Sillen. Acta chem Scand, 16, 173 (1.962)
- 12) N. Ingri. L.G. Sillen Arkiv för Kemi Band 23 n° 10
- 13) N. Ingri. W. Kakolowich, L.G. Sillen. B.Wargvist. Talanta 1967 vol.14
pag. 1261-1286.
- 14) L. Kuca. E Høgfeldt, M. J. Tavares, Trabajo no publicado.
- 15) P.R. Danesi, M. Magini and G. Scibona. J. Inorg and Nuclear Chem. 72, 10. 1968
- 16) J. Van Ooyen. Tesis Doctoral Univ. de Amstenrdam. Comunicación personal.
- 17) P.R. Danesis. F. Orlandini and G.Scibona. J. Inorg. Nucl. Chem (1968) vol.30
pag: 2513.
- 18) G.N. Lewis and M. Randall . Thermodynamic. Mc. Graw Hill. -2ª Edicion pagi. 173-
176.